Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Michel ROCHET

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES IMPURETES METALLIQUES
DU NICKEL PAR DES SELS DE BIS-SULFONIUMS ALIPHATIQUES

Soutenue le 1975

MM. P. DUHAMEL,	Professeur	Président
C. CAULLET,	Professeur	Rapporteur
M. LENGLET,	Maître de Conférences	Examinateur
L. GANDON,	Directeur du Centre de Recherche de la Société "LE NICKEL"	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0014

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Michel ROCHET

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES IMPURETES METALLIQUES DU NICKEL PAR DES SELS DE BIS-SULFONIUMS ALIPHATIQUES

Soutenue le

MM.	P. DUHAMEL,	Professeur	Président
	C. CAULLET,	Professeur	Rapporteur
	M. LENGLET,	Maître de Conférences	Examinateur
	L. GANDON,	Directeur du Centre de Recherche de la Société "LE NICKEL"	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Je remercie Monsieur DARRIGO de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de ROUEN.

Je remercie également Monsieur le Professeur DUHAMEL et Monsieur LENGLET, Maître de conférences, de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, en acceptant de faire partie de mon jury.

J'exprime à Monsieur le Professeur CAULLET, qui a dirigé cette étude, ma vive reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs GANDON BLANQUET et DEMARTHE qui ont été à la source de cette thèse et l'ont suivie attentivement pendant son élaboration.

Je sais gré à la Société LE NICKEL de m'avoir donné les moyens tant financiers que techniques d'accomplir ce travail.

Je remercie enfin tous ceux, chercheurs et personnel de laboratoire qui m'ont assisté au cours de la réalisation de ce travail.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

Synthese et dosage des Bis sulfoniums

1. Synthèse des Bis-sulfoniums 4
2. Caractéristiques et structure 7
3. Dosage des bis-sulfoniums 12

CHAPITRE II

Extraction des métaux en milieu chlorure 15

1. Conditions d'utilisation des bis-sulfoniums

1.1. Recherche d'un diluant 16
1.2. Passage à la forme chlorure 17
1.3. Solubilité dans les phases aqueuses 18

2. Extraction du cobalt

2.1. Détermination du coefficient limite de partage 19
2.2. Influence de la nature du diluant 23

2.2.1. En milieu HCl 23
2.2.2. En milieu $CaCl_2$ 26

2.3. Influence de la structure du bis-sulfonium 29

2.4. Influence de la concentration en bis-sulfonium 36

2.5. Courbe de partage du cobalt 44

3. Extraction d'autre chlorures métalliques 48

3.1. Extraction du zinc 49
3.2. Extraction du fer 51

3.2.1. Coefficient limite de partage 51

3.2.2. Courbe de partage 56

3.2.3. Obtention du complexe 59

4. Application Industrielle 60

4.1. Courbes de partage 61
4.2. Réextraction du cobalt 62
4.3. Co-extraction du nickel 66

CONCLUSION 68

CHAPITRE III

EXTRACTION DU COBALT EN MILIEU SULFATE 70

1. Conditions d'extraction 72
2. Courbe de partage du cobalt 72
3. Co-extraction du nickel 75
4. Décomposition des bis sulfoniums en présence de l'ion thiocyanate 77

CONCLUSION 83

ANNEXE 1 : SYNTHESES ET SPECTRES 84

ANNEXE 2 : DOSAGES 87

BIBLIOGRAPHIE 89

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES IMPURETES METALLIQUES DU NICKEL PAR DES SELS DE BIS-SULFONIUMS ALIPHATIQUES

I N T R O D U C T I O N

La séparation des principales impuretés du nickel, constituées par le fer, le zinc, le cuivre et essentiellement le cobalt, faisait anciennement appel aux méthodes classiques de la chimie minérale.

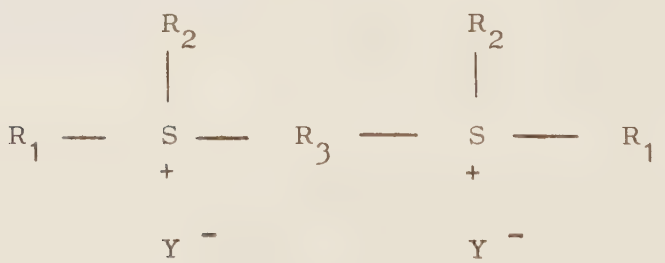
Ces méthodes : précipitations sélectives des hydroxydes, des sulfures ou des oxydes s'avèrent difficiles à mettre en oeuvre et coûteuses.

Des techniques plus récentes font appel à l'extraction liquide-liquide, plus souvent dénommée extraction par solvant dans l'industrie. (la phase organique constituée de l'agent responsable de l'extraction et de son diluant prend le nom de solvant). Parmi les principaux produits utilisés pour la purification du nickel par extraction liquide-liquide et en particulier la séparation nickel-cobalt on note : le tributyl-phosphate (1), les amines tertiaires (2) (3) (4), les sulfoxydes (5) (6) et les oniums. Dans la famille organique des oniums, on relève des études portant sur l'utilisation des arsoniums (7) des sulfoniums et des ammoniums quaternaires, ces derniers ont été à l'origine de nombreuses études et sont couramment utilisées dans l'industrie (8).

Les travaux concernant les sulfoniums sont beaucoup moins nombreux et plus récents. Leur application industrielle à la séparation des métaux a cependant fait l'objet de plusieurs brevets (9) (10).

Récemment, au Laboratoire de Chimie Analytique de l'I.N.S.C.I.R., en collaboration avec la Société Le NICKEL, la synthèse de sulfoniums comportant des motifs aromatiques a été réalisée (11). Les rendements obtenus lors de l'extraction des impuretés métalliques du nickel sont apparus nettement supérieurs aux rendements obtenus lors de l'utilisation de sulfoniums à longues chaînes aliphatiques.

Cependant, leur synthèse est apparue plus onéreuse et leur solubilité dans l'eau relativement importante. En accord avec la Société LE NICKEL, nous avons décidé d'orienter nos recherches vers la synthèse et l'utilisation de sulfoniums à chaînes alipha tiques comportant deux fonctions sulfoniums.



Ces composés organiques devaient répondre aux exigences suivantes :

- Etre solubles dans des solvants organiques non miscibles à l'eau.
- Etre très peu solubles dans les phases aqueuses.
- Former des complexes organo-métalliques solubles dans les phases organiques avec les impuretés métalliques des phases aqueuses.
- Etre chimiquement stables dans les conditions d'utilisation.

Après avoir réalisé la synthèse de ces sels de bis-sulfoniums, nous avons envisagé leur application à l'extraction des impuretés métalliques du nickel, en milieu chlorure puis en milieu sulfate.

C H A P I T R E I

SYNTHESE ET DOSAGE DES BIS SULFONIUMS

1 - SYNTHESE DES BIS-SULFONIUMS

Les premières synthèses des sels de bis-sulfoniums à chaînes aliphatiques montrent deux voies essentielles d'obtention de ces composés :

- Hilditch et Smiles font réagir un dérivé iodé sur un sulfure aliphatique (12).
- KEHRMANN et MEYER font réagir le diméthyl-sulfate sur un sulfure aliphatique (13).

Le premier mode de synthèse correspond à la réaction suivante :

$$R - S - R + CH_3I \longrightarrow R - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - R \quad I^-$$

Cette réaction est très lente et nécessite l'obscurité, la formation du sulfonium est favorisée par la présence d'iodure mercurique HgI_2 (14). Dans l'optique d'une synthèse industrielle ce procédé apparaît trop coûteux, d'autant plus que le rendement reste limité.

La seconde synthèse envisagée :

$$R - S - R + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow R - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - R \quad CH_3SO_4^-$$

donne un excellent rendement en ce qui concerne les monosulfoniums et a fait l'objet de plusieurs brevets (15) (16).

Nous avons appliqué ce procédé de synthèse à la fabrication de bis-sulfoniums.

1-1 Principe

A reflux dans l'acétone deux moles de diméthyl-sulfate réagissent sur une mole d'un bis-sulfure aliphatique pour donner une mole de bis-sulfonium.

$$R - S - R' - S - R + 2\,(CH_3)_2\,SO_4 \longrightarrow R - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - R' - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - R \quad (CH_3SO_4^-)\,(CH_3SO_4^-)$$

Le sel de sulfonium qui cristallise à froid est récupéré par filtration.

Le bis-sulfure a été lui-même préparé à partir d'un thiol et d'un dérivé bromé. Le thiol RSH est transformé en thiolate au contact d'une solution de soude :

$$R\,S\,H + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

L'addition d'un dérivé dibromé conduit au bis-sulfure :

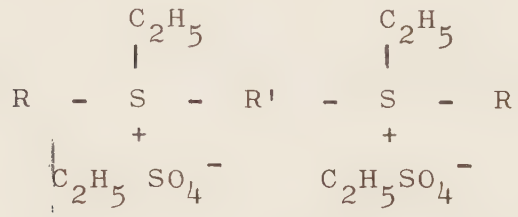
$$RS\,Na + Br - R' - Br + Na\,SR \longrightarrow R - S - R' - S - R$$

1-2 Remarques sur la synthèse

a) On peut faire agir directement le diméthyl-sulfate sur le bis-sulfure et chauffer vers 70°C.

On obtient alors le bis-sulfonium sous forme d'une huile visqueuse. La cristallisation après mise en solution de cette huile dans l'acétone est longue.

b) Si on remplace le diméthyl- sulfate par le diéthyl-sulfate $(C_2H_5)_2SO_4$ pour obtenir des bis-sulfoniums de formule :



On ne peut pas employer l'acétone comme solvant. Le diéthyl-sulfate étant beaucoup moins réactif que le diméthyl-sulfate, la réaction a lieu sans solvant vers 90°C. L'huile obtenue est dissoute dans l'acétone et le bis-sulfonium cristallisé vers 0°C.

C) Nous avons tenté la synthèse de bis-sulfoniums à chaînes aliphatiques ramifiées comportant des carbones tertiaires. En présence ou non d'acétone, le diméthyl-sulfate n'a pas réagi sur le bis-sulfure.

d) En solution le passage du thiol au thiolate est un équilibre.

Cet équilibre est d'autant plus difficile à déplacer vers la formation du thiolate que la chaîne carbonée R comporte plus d'atomes de carbone. Pour un sulfonium en C_{12} ou C_{14} il faut utiliser une solution de soude à 30%.

La synthèse d'un bis-sulfure à chaînes aliphatiques ramifiées nécessite l'action directe de la soude à l'état solide sur le thiol.

e) La synthèse d'un bis-sulfure peut être envisagée suivant un autre schéma : action d'un dithiol sur un dérivé bromé.

$$H - S - R' - S - H + NaOH \longrightarrow Na\ S - R' - S\ Na$$

$$R\ Br + Na\ S - R' - S\ Na + Br\ R \longrightarrow R - S - R' - S - R$$

KENNEDY et FRITZ (17) ont appliqué cette méthode pour réaliser la synthèse de bis-sulfoxydes. Les dithiols tels que le 1-2 éthanedithiol ou le 1-3 propanedithiol sont des produits coûteux car leurs synthèses ont un faible rendement (15) (16), nous avons abandonné cette voie.

2 - CARACTERISTIQUES ET STRUCTURE

Les bis-sulfoniums dont nous avons effectué la synthèse ont pour formule :

$$R - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{S}}} - R' - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{S}}} - R$$

$$CH_3SO_4^- \qquad CH_3SO_4^-$$

R et R' sont des chaînes aliphatiques non ramifiées.

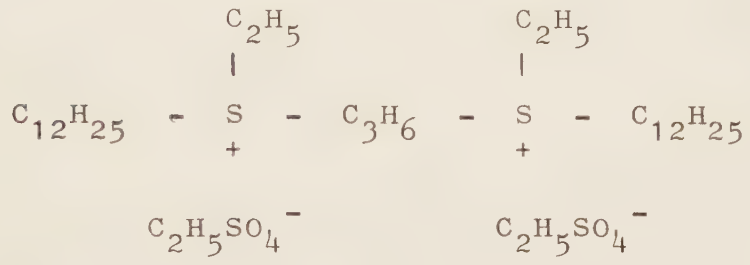
R comporte 10, 12 ou 14 atomes de carbone

R' comporte 2, 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone.

Dans le cas où R correspond à $C_{12}H_{25}$ et R' à C_3H_6 le bis-sulfonium qui en résulte est le triméthylène-di (dodécyle-méthyle sulfonium) di (méthylsulfate), nous le noterons BS 12-3.

Les autres bis-sulfoniums seront notés de la même façon, le premier chiffre étant le nombre d'atomes de R et le second le nombre d'atomes de R'.

Nous avons aussi effectué la synthèse d'un bis-sulfonium comportant des branchements "éthyles".



2-1 Caractéristiques physiques

Tous les produits obtenus sont après recristallisation dans l'acétone R.P. des produits cristallisés blancs. Ils se décomposent dès que la température dépasse 90°C.

Nous avons déterminé par un dosage volumétrique que la pureté des sulfoniums obtenus était supérieure à 97%. Cette méthode de dosage est décrite à la fin du chapitre. Tous se sont révélés légèrement hygroscopiques : le tracé des spectres infra-rouge montre une quantité croissante d'eau si on laisse les produits à l'air libre.

2-2 Résonance Magnétique Nucléaire

Etant donné le nombre d'atomes d'hydrogène que comportent les chaînes aliphatiques des bis-sulfoniums, pour faciliter l'interprétation des spectres nous avons tracé les spectres R.M.N. des produits suivants :

$$C_{12}H_{25} - S - C_3H_6 - S - C_{12}H_{25} \qquad (I)$$

$$C_{12}H_{25} - \underset{+}{\overset{CH_3}{\overset{|}{S}}} - C_3H_6 - \underset{+}{\overset{CH_3}{\overset{|}{S}}} - C_{12}H_{25} \qquad (II)$$

$$ClO_4^- \qquad ClO_4^-$$

$$C_{12}H_{25} - \underset{+}{\overset{CH_3}{\overset{|}{S}}} - C_3H_6 - \underset{+}{\overset{CH_3}{\overset{|}{S}}} - C_{12}H_{25} \qquad (III)$$

$$CH_3SO_4^- \qquad CH_3SO_4^-$$

(II) est obtenu à partir de (III) par simple échange d'anions au contact d'une solution diluée d'acide perchlorique.

SPectre (I)

- à 0,9 ppm, pic dû aux 6 atomes d'hydrogène des 2 CH_3 des groupements $CH_3 - (CH_2)_{\overline{11}}$
- à 1,30 ppm, pic dû aux 42 atomes d'hydrogène des $- CH_2 -$ non adjacents à un atome de soufre.
- à 2,6 ppm, massif dû aux 8 atomes d'hydrogène des groupements $- CH_2 - S -$

Spectre (II)

- Les pics à 0,9 et 1,30 ppm sont inchangés et correspondent aux mêmes groupements.
- Le massif observé précédemment à 2,6 ppm a disparu ; à 3,5 ppm un massif correspondant à 8 atomes d'hydrogène est apparu. Cette translation est due à la substitution des groupements CH_2 - S par des groupements CH_2 - S^+ -
- Un nouveau pic correspondant aux 6 atomes d'hydrogène des groupements CH_3 - S^+ - apparaît à 3 ppm.

Spectre (III)

Nous observons les mêmes pics que sur le spectre (II) et un pic supplémentaire dû aux 6 atomes d'hydrogène des groupements $CH_3SO_4^-$ à 3,7 ppm.

Ces résultats sont regroupés dans le tableau 1 et les spectres sont rassemblés dans l'annexe.

Position du pic (ppm)	Nbre d'atomes d'hydrogène	Groupement Correspondant	Spectre
0,9	6	$\underline{CH_3} - (CH_2)_{\overline{11}}$	I, II, III
1,3	42	$CH_3 - (\underline{CH_2})_{10} - CH_2 - S -$ $- S - CH_2 - \underline{CH_2} - CH_2 - S$	I, II, III
2,6	8	$- \underline{CH_2} - S -$	I
3	6	$\underline{CH_3} - S^+$	II, III
3,5	8	$- \underline{CH_2} - S^+$	II, III
3,7	6	$\underline{CH_3} - SO_4^-$	II

Tableau I

2-3 Analyses élémentaires

Les analyses ont été établies au laboratoire de microanalyse de l'I.N.S.C.I.R.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 2

BS 12-3($CH_3SO_4^-$)	C%	H%	BS 12-3 (ClO_4^-)	C%	H%
Théorique	53,4	9,8	Théorique	51,75	9,25
Expérimental	53,05	10,0	Expérimental	51,9	9,5

3 - DOSAGE DES BIS-SULFONIUMS

Le dosage volumétrique des sels de sulfonium insolubles dans les phases aqueuses a été mis au point dans les laboratoires de la Société LE NICKEL.

3-1 Principe

Le sel de sulfonium à doser est mis en solution dans le chloroforme. On place cette phase organique en contact avec une phase aqueuse contenant du bleu de méthylène. Une solution de lauryl sulfate de sodium de concentration connue est ajoutée à la burette. Le point équivalent correspond au passage de la coloration bleue de la phase aqueuse dans la phase organique.

Le principe de ce dosage est celui du dosage des agents tensio-actifs connu sous le nom de "dosage au bleu de méthylène". Si à une solution contenant un produit cationique (par exemple un sulfonium) et du bleu de méthylène, on ajoute une solution d'un produit anionique, il y a fixation du produit anionique sur le produit cationique jusqu'au moment où le complexe avec le bleu de méthylène peut se former du fait de l'excès de produit anionique introduit. Si ce complexe est soluble dans le chloroforme, la coloration bleue passe de la phase aqueuse à la phase organique.

Dans le cas du dosage d'un sel de sulfonium par le lauryl sulfate de sodium, la réaction indicatrice du point équivalent par le bleu de méthylène (BM-Cl) est la suivante :

$$C_{12}H_{25}\ SO_4Na + BM\text{-}Cl \longrightarrow C_{12}H_{25}\ SO_4\ BM$$

soluble dans $CHCl_3$

$+ NaCl$

La précision du dosage est de l'ordre de 2%, la limite de détection est $2,5 \times 10^{-4}$ mole/l.

3-2 Interférences.

Le dosage des bis-sulfoniums par cette méthode suppose que l'on ne soit pas en présence d'un anion capable de donner avec le bleu de méthylène un complexe extractible par le chloroforme.

Les dosages que nous avons réalisés en présence d'anions méthyl-sulfate ou chlorure n'ont pas fait apparaître d'interférences.

Par la suite (chap. III) nous serons amenés à doser des bis-sulfoniums en présence d'anions thiocyanates. Le dosage ne peut pas être réalisé dans les conditions précédentes : en présence de l'ion thiocyanate le bleu de méthylène devient immédiatement extractible par le chloroforme. Le dosage reste possible si l'on élimine l'ion thiocyanate au profit d'un ion qui n'interfère pas dans le dosage.

On peut ajouter de l'acétate d'argent, lequel précipite le thiocyanate d'argent. (le nitrate d'argent ne peut pas être employé car l'ion nitrate interfère de la même façon que l'ion thiocyanate).

3-3 Dosage dans les phases aqueuses

La méthode précédente peut être appliquée au dosage des faibles concentrations en sulfonium dans les phases aqueuses. Une extraction préalable du sulfonium dissous est nécessaire. Cette extraction est effectuée trois fois successives avec du chloroforme. Le dosage s'effectue ensuite comme précédemment sur la totalité de la phase chloroforme.

Le seuil de détection est de l'ordre de 25×10^{-6} mole/l.

La méthode de dosage des sulfoniums exposée, nous a permis de vérifier rapidement la pureté des produits obtenus et va nous permettre de contrôler la concentration en sulfonium des phases organiques que nous allons utiliser pour l'extraction des métaux.

C H A P I T R E II

EXTRACTION DES METAUX EN MILIEU CHLORURE

Le mécanisme d'extraction des métaux, en milieu chlorure, par des échangeurs d'anions a été étudié par de nombreux auteurs. Tous ces travaux avaient en général pour but de déterminer la nature du complexe métallique extrait.

LINDENBAUM et BOYD (18) ont étudié les complexes organo métalliques de la triisooctylamine avec le cobalt (II), le fer (III) le cuivre (II) et le manganèse (II), en milieu chlorhydrique. Ils ont mis en évidence l'extraction des complexes métalliques : $CoCl_4^{2-}$, $FeCl_4^-$, $CuCl_4^-$, $MnCl_4^{2-}$ par une étude spectrale des phases aqueuses et des phases organiques.

WOODWARD et TAYLOR (19) sont parvenus aux mêmes résultats par une étude des spectres Raman des espèces extraites.

GILL et NYMOLM (20), lors de l'étude de l'extraction du cobalt par le chlorure de triphénylméthylarsonium en milieu chlorhydrique ont montré que seule l'espèce ionique $CoCl_4^{2-}$ donnait un complexe organométallique.

CHENEVIER (11) s'est intéressé à l'extraction de plusieurs métaux tels que Cobalt et fer par des sulfoniums à motifs aromatiques. Une étude spectrale des phases organiques, complétée par une étude analytique des constantes conditionnelles de partage a confirmé l'extraction des espèces ioniques telles que $CoCl_4^{2-}$ et $FeCl_4^-$.

La possibilité de séparation du nickel de ses impuretés métalliques par des oniums, réside dans le fait qu'en solution aqueuse les ions $NiCl_4^{2-}$ n'existent pas. HERBER et IRVINE (21) ont montré qu'en solution aqueuse chlorhydrique seuls les ions Ni^{2+} et $NiCl^+$ existaient.

Après avoir précisé les conditions d'emploi des bis-sulfoniums, nous avons recherché les conditions optimales d'extraction du cobalt et envisagé la possibilité d'une extraction industrielle.

1 - CONDITIONS D'UTILISATION DES BIS-SULFONIUMS

La synthèse que nous avons effectuée nous a permis d'obtenir les bis-sulfoniums sous leur forme méthylsulfate ($CH_3SO_4^-$). Le passage de la forme méthylsulfate à la forme chlorure a été réalisé après avoir recherché un diluant.

1-1 Recherche d'un diluant

Le diluant organique doit répondre aux critères suivants :

- être insoluble dans l'eau.
- solubiliser au moins 0,2 mole de bis-sulfonium par litre et la même quantité de complexe.
- Avoir une densité notablement différente de celle des phases aqueuses. Ces dernières sont chargées en sels métalliques, il faudra donc choisir soit un diluant de densité inférieur à 1, soit un diluant de den sité voisine de 1,4.
- Sa viscosité doit être assez faible pour que la séparation des deux phases aqueuse et organique soit aisée.

Parmi tous les diluants que nous avons envisagés, seuls certains solvants chlorés se sont révélés capables de solubiliser le bis-sulfonium sous sa forme chlorure :

- Le chloroforme
- le trichloro 1,1, 2 éthane
- le tétrachloro 1, 1, 2, 2 éthane.

Ces trois diluants ne peuvent pas être employés seuls : ils ne dissolvent pas les complexes cobalt-bis-sulfonium. L'addition d'octanol permet à ces diluants d'obtenir une bonne solubilisation des complexes. La ré-extraction du cobalt n'est pas possible dans le trichloro 1, 1, 2 éthane et le tétrachloro 1, 1, 2, 2 éthane : la séparation des deux phases est très longue.

Seul le chloroforme paraît donc capable de répondre aux critères imposés. Il présente l'inconvénient d'être volatil et toxique. Sa solubilité dans l'eau est relativement importante: 12 g/l. La proportion d'octanol ajouté ne doit pas être inférieure à un volume d'octanol pour neuf volumes de chloroforme. Nous montrerons par la suite quelles sont les conséquences de l'addition d'octanol sur le rendement des extractions.

1-2 Passage à la forme "chlorure"

Les coefficients de distribution des anions pour l'ion sulfonium permettent de penser que l'ion chlorure déplacera facilement l'ion méthylsulfate (22)

$$\overset{+}{S}\ CH_3\ SO_4^- + Cl^- \longrightarrow S^+Cl^- + CH_3SO_4^-$$

L'échange des anions a été effectué entre les solutions suivantes :

- solution de bis-sulfonium, sous forme méthyl-sulfate, de concentration connue M mole/l. (de S^+) dans le diluant chloroforme-octanol.
- solution aqueuse de chlorure de potassium 2 M moles/l.

Les volumes des deux phases étant égaux, le temps d'agitation a été de cinq minutes.

Les deux phases sont ensuite séparées. La phase organique est lavée par un volume double d'eau. Les eaux de lavage sont réunies à la phase aqueuse.

Les dosages suivants sont effectués :

- Dosage des S^+ dans la phase organique
- Dosage des Cl^- dans la phase aqueuse.

Nous constatons que la concentration en sulfonium n'a pas variée, la quantité de chlorures échangés correspond à cette concentration.

L'échange d'anions a donc été total et la solubilité du bis-sulfonium dans les phases aqueuses doit être négligeable.

1-3 Solubilité dans les phases aqueuses

Par la suite nous serons amenés à procéder à des extractions de métaux dans des phases aqueuses dont la concentration en HCl sera comprise entre 0 et 10 M.

Après extraction, les phases aqueuses sont susceptibles d'être électrolysées pour déposer des métaux, il est donc essentiel que la solubilité du bis-sulfonium dans celle-ci soit très faible.

Cela a été vérifié après mise en contact d'une solution organique 0,4 M en S^+ et d'une phase aqueuse de même volume et de concentration en HCl variable de 0 à 10 M.

Après agitation, la phase aqueuse est séparée et on y dose les sulfoniums suivant la méthode indiquée au chap. I.

Pour toutes les concentrations en HCl envisagées, la solubilité des bis-sulfoniums s'est révélée inférieure à la limite de détection du dosage (25×10^{-6} mole/l.).

Le rapport $\dfrac{[S^+]_o}{[S^+]_a}$ est supérieur à 15.000 et satisfait aux exigences d'une extraction liquide-liquide.

$[S^+]_o$ = concentration en S^+ dans la phase organique

$[S^+]_a$ = concentration en S^+ dans la phase aqueuse.

2 - EXTRACTION DU COBALT

2-1 Détermination du"coefficient limite de partage"

2-1-1 Définitions

Les courbes de partage des métaux par extraction liquide-liquide ont l'aspect de la courbe (c) représentée sur la figure 1.

En abscisse et en ordonnée figurent les concentrations en métal de la phase aqueuse et de la phase organique à l'équilibre

$[M]_a$ = concentration en métal dans la phase aqueuse.

$[M]_o$ = concentration en métal dans la phase organique.

La pente de la droite opératoire (D) dépend des volumes respectifs des deux phases. Le principe de la détermination du nombre d'étages figure en pointillé.

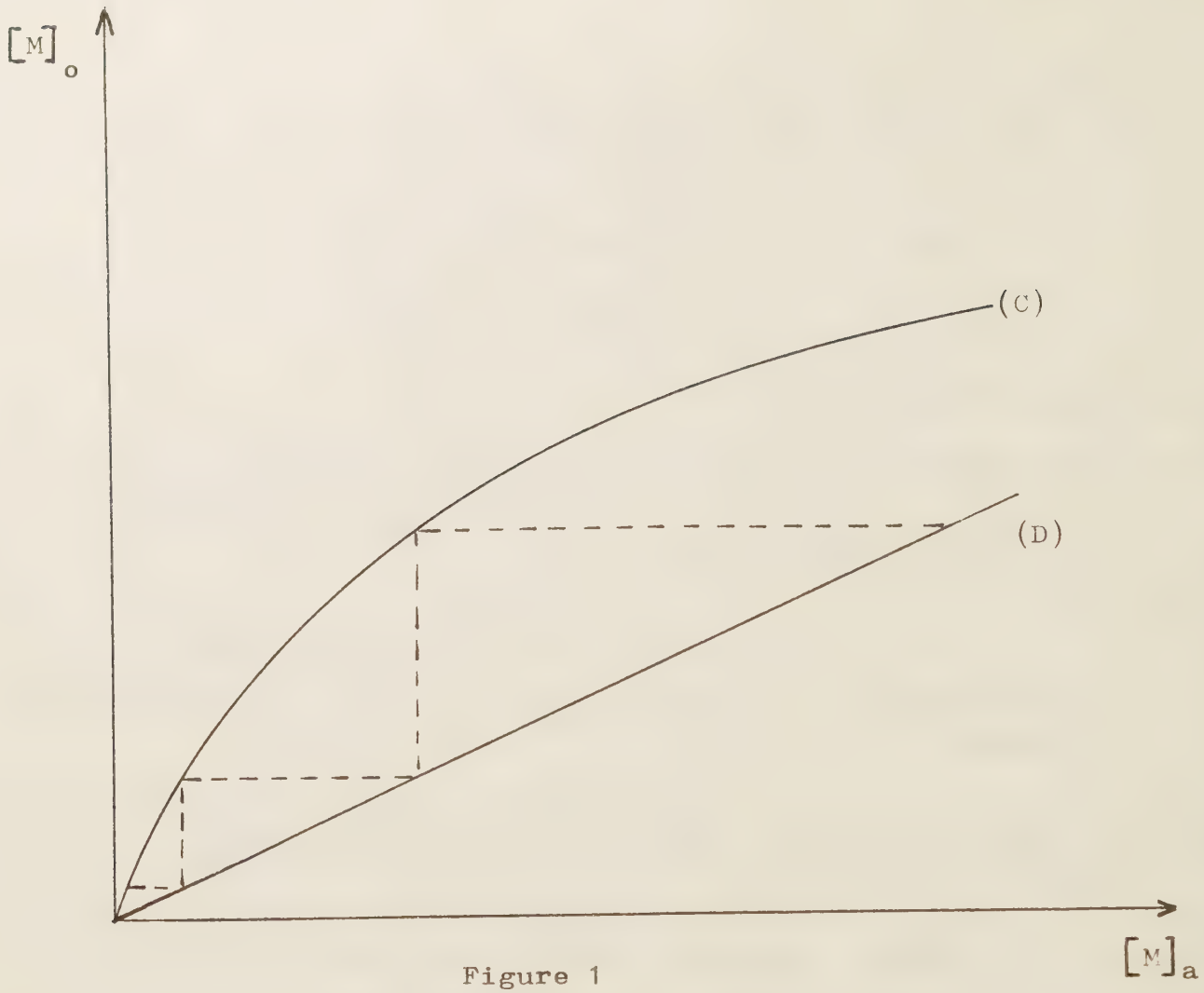


Figure 1

Détermination du nombre d'étages théoriques

Le nombre d'étages théoriques sera d'autant plus faible que la pente à l'origine de la courbe (C) sera plus élevée. Cette pente à l'origine correspond au rapport $\frac{[M]\ o}{[M]\ a}$ aux faibles concentrations en métal.

Ce rapport est souvent nommé "coefficient limite de partage".

Nous poserons $P = \frac{[M]\ o}{[M]\ a}$

2-1-2 Variations de P avec la concentration en chlorure

Des coefficients limite de partage ont été déterminés par simple équilibre entre une solution organique de bis-sulfonium et une solution aqueuse de concentration initiale en cobalt 10^{-2} mole/1 et de concentration variable en acide chlorhydrique.

Les volumes des deux phases étant égaux, le temps d'agitation a été de 10 minutes et la température du laboratoire voisine de 20°C.

La concentration en S^+ était de 0,25 mole/l. (soit 0,125 mole/l de bis sulfonium BS 12-3) dans un diluant chloroforme octanol à 30% d'octanol en volume.

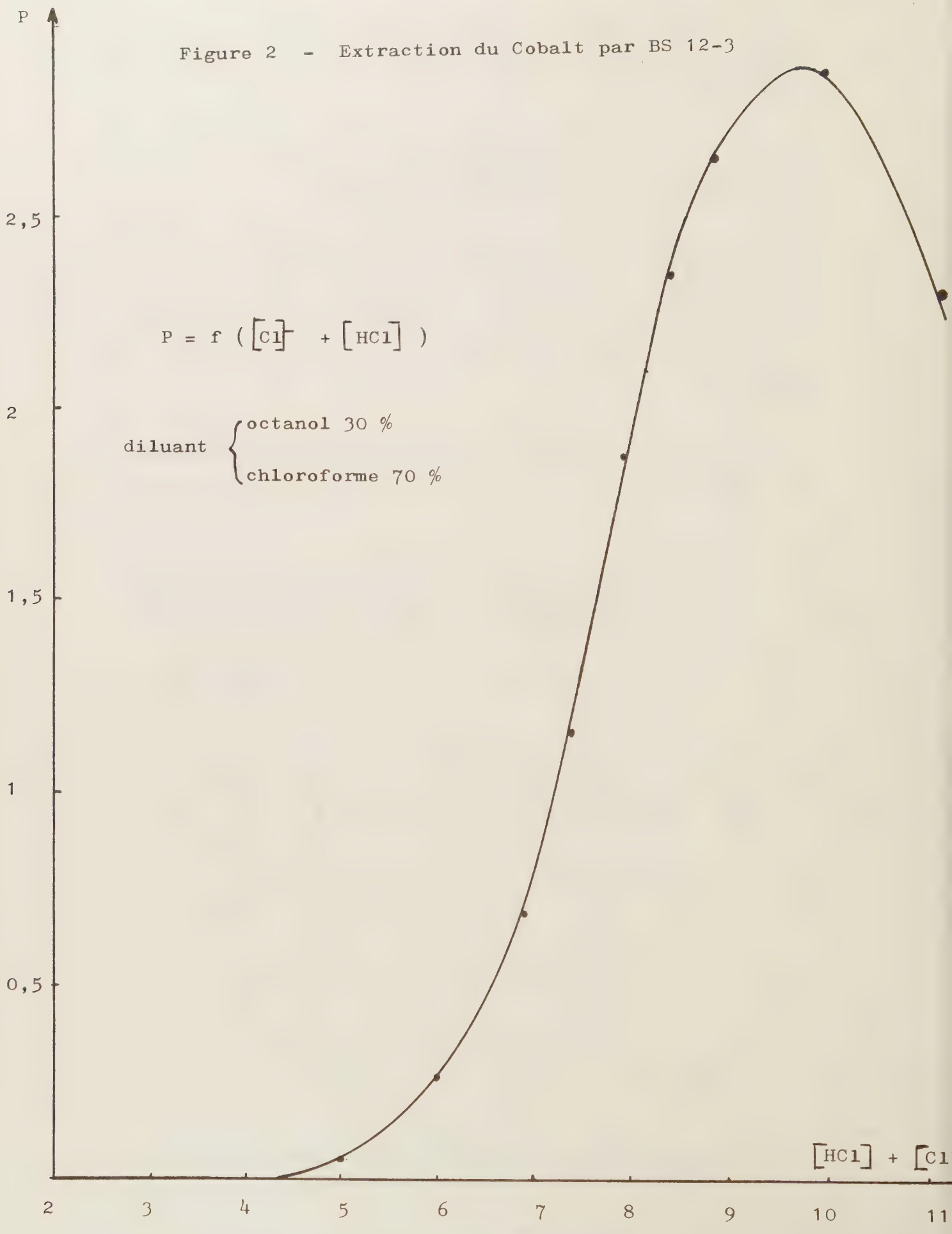
Le cobalt a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique dans la phase aqueuse lors de l'équilibre. La concentration en cobalt dans la phase organique a été obtenue par différence avec la concentration initiale de la phase aqueuse, aucune variation notable du volume des deux phases n'ayant été remarquée.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 3 et la courbe P = f (Cl^-) est représentée sur la figure 2.

$[HCl] + [Cl^-]$	P
5	0,04
6	0,23
7	0,74
7,5	0,91
8	1,80
8,5	2,38
9	2,70
10	2,80
11,1	2,28

Tableau 3

Figure 2 - Extraction du Cobalt par BS 12-3



La courbe obtenue présente l'aspect classique d'une courbe en "cloche". Le maximum d'extraction se situe dans un domaine de concentrations en chlorures de l'ordre de 9 à 10 moles/l. Il s'agit là d'une concentration en chlorures "libres" et "liés", HCl n'étant pas entièrement dissocié.

Aux faibles concentrations en chlorures, il n'y a pas d'extraction du cobalt et donc possibilité d'une réextraction du cobalt par simple contact de la phase organique avec une phase aqueuse peu concentrée en chlorures.

2-2 Influence de la nature du diluant

La quantité d'octanol qui entre dans la composition du diluant ne peut pas être inférieure à 10% en volume pour assurer une bonne solubilisation du complexe. Elle ne doit pas non plus être trop élevée pour conserver une forte densité au diluant. Les variations de la composition du diluant, influent largement sur le rendement de l'extraction.

2-2-1 En milieu HCl

Les courbes $P = f\left([Cl^-] + [HCl]\right)$ ont été tracées pour des diluants contenant 10, 20, 30 et 40% d'octanol.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 et les courbes sont représentées sur la figure 3.

Les faits suivants sont mis en évidence :

- Le coefficient limite de partage diminue très rapidement lorsque le pourcentage d'octanol contenu dans le diluant augmente. La figure 4 montre les variations de P au maximum d'extraction en fonction du pourcentage en octanol .

IOFFE et DUSKINA (23) ont étudié la séparation du cobalt par des amines tertiaires, en utilisant le kérosène comme diluant. L'emploi d'alcools lourds en C_7 et C_9 pour éviter la formation d'une troisième phase a conduit à une diminution des rendements d'extraction.

$HCl + Cl^-$	8	8,5	9	10	11,1
$P_{10\%\ octanol}$	5,75	6,4	7,45	7,4	3,55
$P_{20\%\ octanol}$	2,95	3,55	4,35	4,4	2,37
$P_{30\%\ octanol}$	1,8	2,38	2,7	2,8	2,1
$P_{40\%\ octanol}$	1,2	1,45	1,95	2,15	1,45

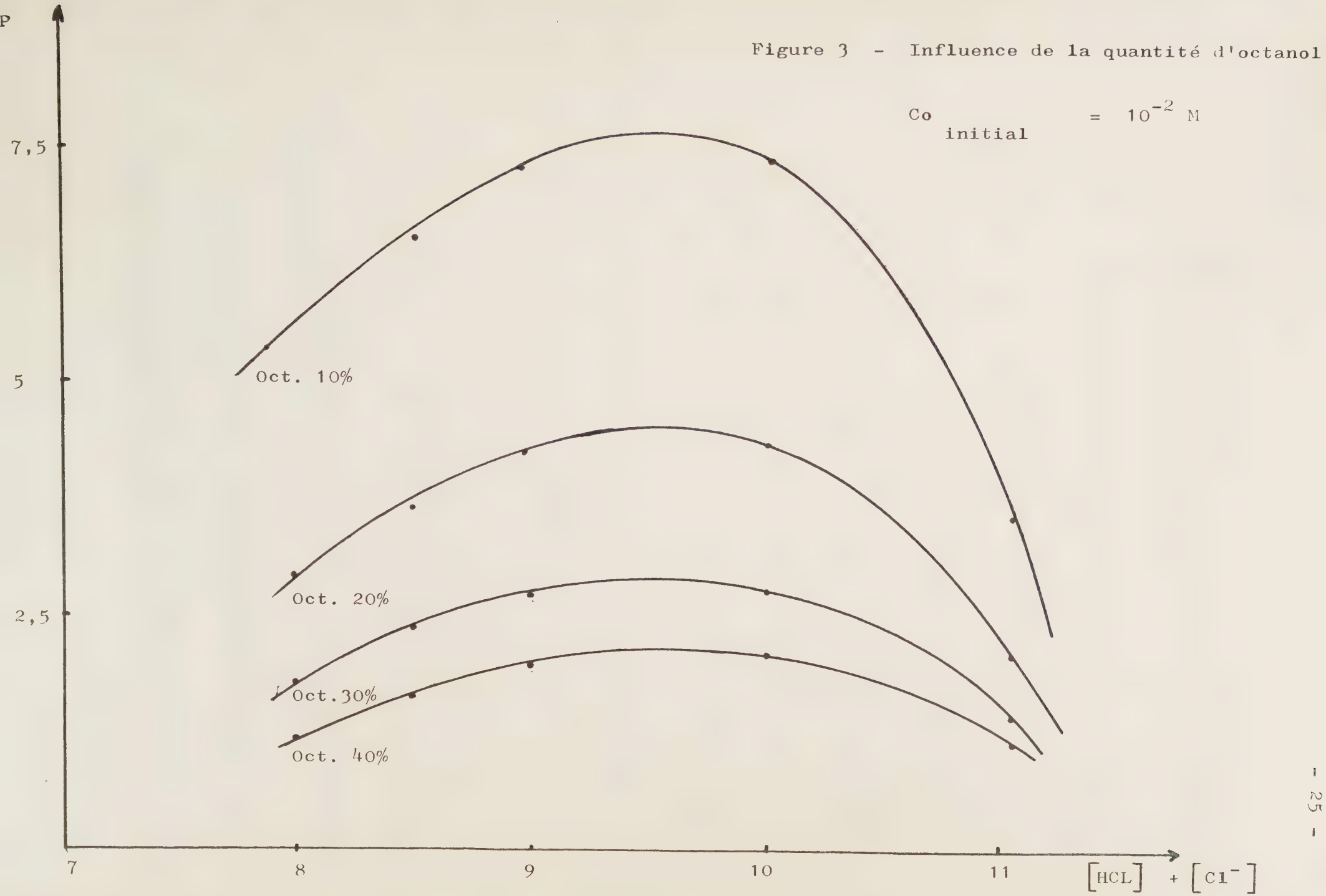
Tableau 4

- La valeur maximum de P correspond à une concentration en chlorures voisine de 10 moles/litre pour des pourcentages en octanol voisins de 40%.

Cette valeur de la concentration en chlorures diminue légèrement si on abaisse le pourcentage d'octanol. En fait il faut considérer que le maximum de P correspond à une concentration en chlorure constante dans la phase aqueuse. Le diluant extrait d'autant plus d'acide chlorhydrique qu'il contient d'octanol d'où le déplacement apparent du maximum d'extraction.

Figure 3 - Influence de la quantité d'octanol

$Co_{initial} = 10^{-2}$ M



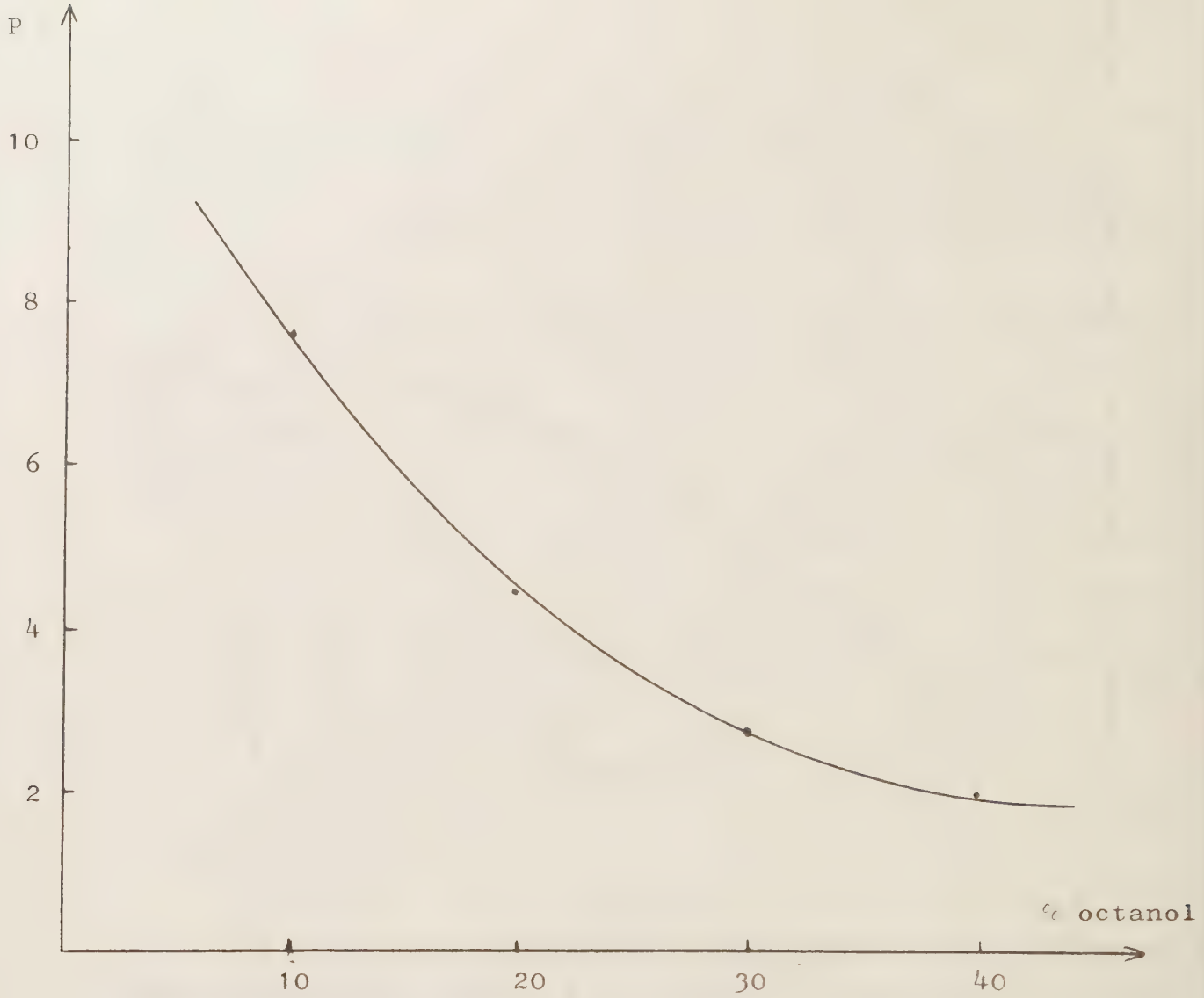


Figure 4 - Variations de P (au maximum d'extraction) en fonction de % octanol du diluant.

2-2-2 En milieu $CaCl_2$

La concentration en chlorures nécessaire pour obtenir une bonne extraction du cobalt a été jusqu'ici assurée par l'acide chlorhydrique. Nous avons remplacé HCl par le chlorure de calcium qui étant donné sa solubilité nous permet d'atteindre des concentrations en chlorures voisines de 9 moles/l.

Lors de l'agitation au contact de la phase organique, il se produit une légère précipitation de $CaCl_2$ que l'on peut éviter en imposant une concentration 0,2 M en HCl à la phase aqueuse.

Dans ces conditions, nous avons tracé la courbe $P = f\left(\left[Cl^-\right]\right)$ en utilisant successivement un diluant à 10% d'octanol et un diluant à 30% d'octanol.

Nos résultats sont réunis dans le tableau 5

Cl^-	$P_{\text{octanol 10\%}}$	$P_{\text{octanol 30\%}}$
7	2,95	1,4
7,5	4,9	3,2
8	7,45	5,2
8,5	10,8	7,85
9	12,2	11,3

Tableau 5

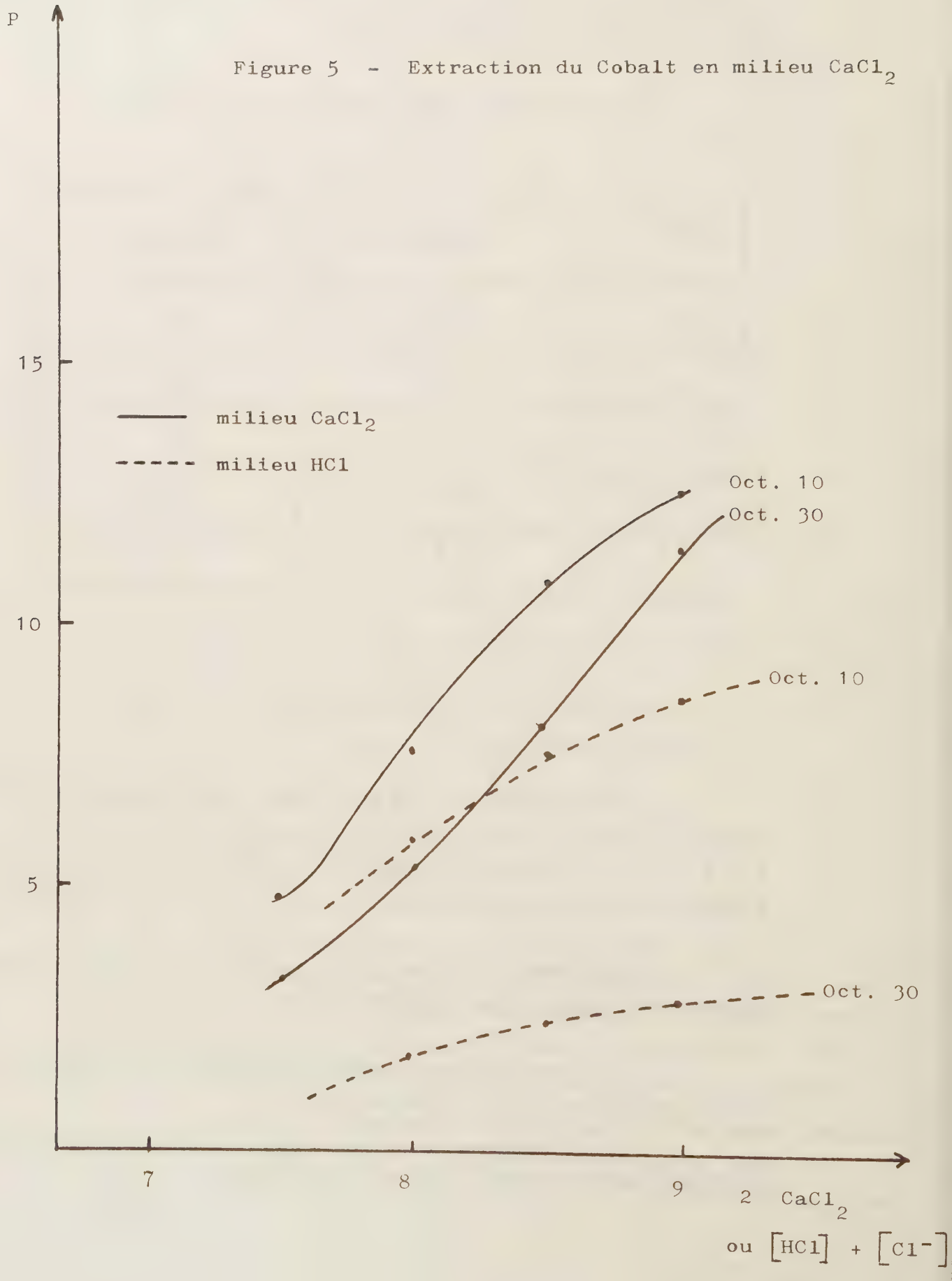
Les courbes $P = f\left(\left[Cl^-\right]\right)$ sont représentées sur la figure 5. Nous y avons également représenté les courbes $P = f\left(\left[Cl^-\right]\right)$ correspondant à l'extraction en milieu HCl, toutes les autres conditions d'extraction étant identiques.

La comparaïson de ces deux séries de courbes nous conduit aux conclusions suivantes :

- Le coefficient limite de partage est beaucoup plus élevé en milieu $CaCl_2$ qu'en milieu HCl.

- Les valeurs de P sont très voisines en milieu $CaCl_2$ pour des pourcentages d'octanol différents.

Figure 5 - Extraction du Cobalt en milieu $CaCl_2$



Les variations importantes du coefficient limite de partage en fonction du pourcentage d'octanol paraissent donc essentiellement liées à l'extraction de l'acide chlorhydrique par la phase organique ; l'extraction de HCl se faisant aux dépens de l'extraction du cobalt, la diminution de la concentration en chlorures, de la phase aqueuse consécutive à l'extraction de HCl par la phase organique ne suffit pas à expliquer les variations de P (figure 3)

On peut envisager, dans une phase organique contenant le bis-sulfonium et HCl, la formation de complexes (BS, nHCl) pour lesquels les constantes de partage relatives à l'extraction des métaux seraient moins favorables. De tels complexes hydrohalogénés ont été mis en évidence avec des mono-sulfoniums (11).

Pour obtenir une extraction maximum du cobalt, il sera nécessaire :

- d'utiliser un diluant contenant un minimum d'octanol
- d'assurer la totalité ou une partie de la concentration en chlorures de la phase aqueuse par un chlorure métallique.

2-3 Influence dela structure du Bis-Sulfonium

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernaient un bis-sulfonium comportant des chaînes extérieures (R) en C_{12} et une chaîne (R') en C_3 entre les 2 fonctions sulfoniums. Nous avons envisagé des extractions avec des bis-sulfoniums comportant des chaînes différentes.

2-3-1 Influence de la structure de R

Des extractions ont été effectuées sur des solutions de cobalt (10^{-2}M) par les sulfoniums suivants :

- BS 10-3
- BS 12-3
- BS 14-3

Les concentrations en S^+ ont été fixées à 0,25 M dans un diluant contenant 30% d'octanol.

Les résultats figurent dans le tableau 6

$[HCl] + [Cl^-]$	$P_{BS\ 10-3}$	$P_{BS\ 12-3}$	$P_{BS\ 14-3}$
5	0,02	0,04	0,05
6	0,20	0,23	0,26
7	0,71	0,74	0,82
8	1,68	1,80	1,82
8,5	2,10	2,38	2,38
9	2,38	2,70	2,70
10	2,50	2,80	2,80
11,1	1,95	2,28	2,20

Tableau 6

Le coefficient de partage est mesuré à 3% près.

L'extraction par les bis-sulfoniums BS 12-3 et BS 14-3 ne laisse pas entrevoir de différences notables.

P est plus faible dans le cas d'un sulfonium BS 10-3. L'extraction du cobalt par un bis-sulfonium BS 8-3, obtenu sous forme d'une huile visqueuse que nous n'avons pas réussi à cristalliser, a mis en évidence des valeurs de P encore plus faibles.

2-3-2 Influence de la structure de R'

Les extractions ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment avec les sulfoniums suivants :

BS 12-2

BS 12-3

BS 12-4

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

$[HCl] + [Cl^-]$	P BS 12-2	P BS 12-3	P BS 12-4
5	0,02	0,04	0,02
6	0,16	0,23	0,16
7	0,61	0,74	0,55
8	1,41	1,80	1,23
8,5	1,74	2,38	1,62
9	1,88	2,70	1,88
10	2,12	2,80	2,05
11,1	1,56	2,28	1,56

Tableau 7

Les résultats obtenus avec les sulfoniums BS 12-2 et BS 12-4 sont peu différents. Par contre le coefficient P est nettement plus élevé dans le cas du BS 12-3. Les extractions effectuées avec un diluant contenant 10% d'octanol confirment ces résultats (tableau 8)

$HCl + Cl^-$	P BS 12-2	P BS 12-3	P BS 12-4
8	4,15	5,75	3,85
8,5	4,35	6,4	4,15
9	4,60	7,45	4,50

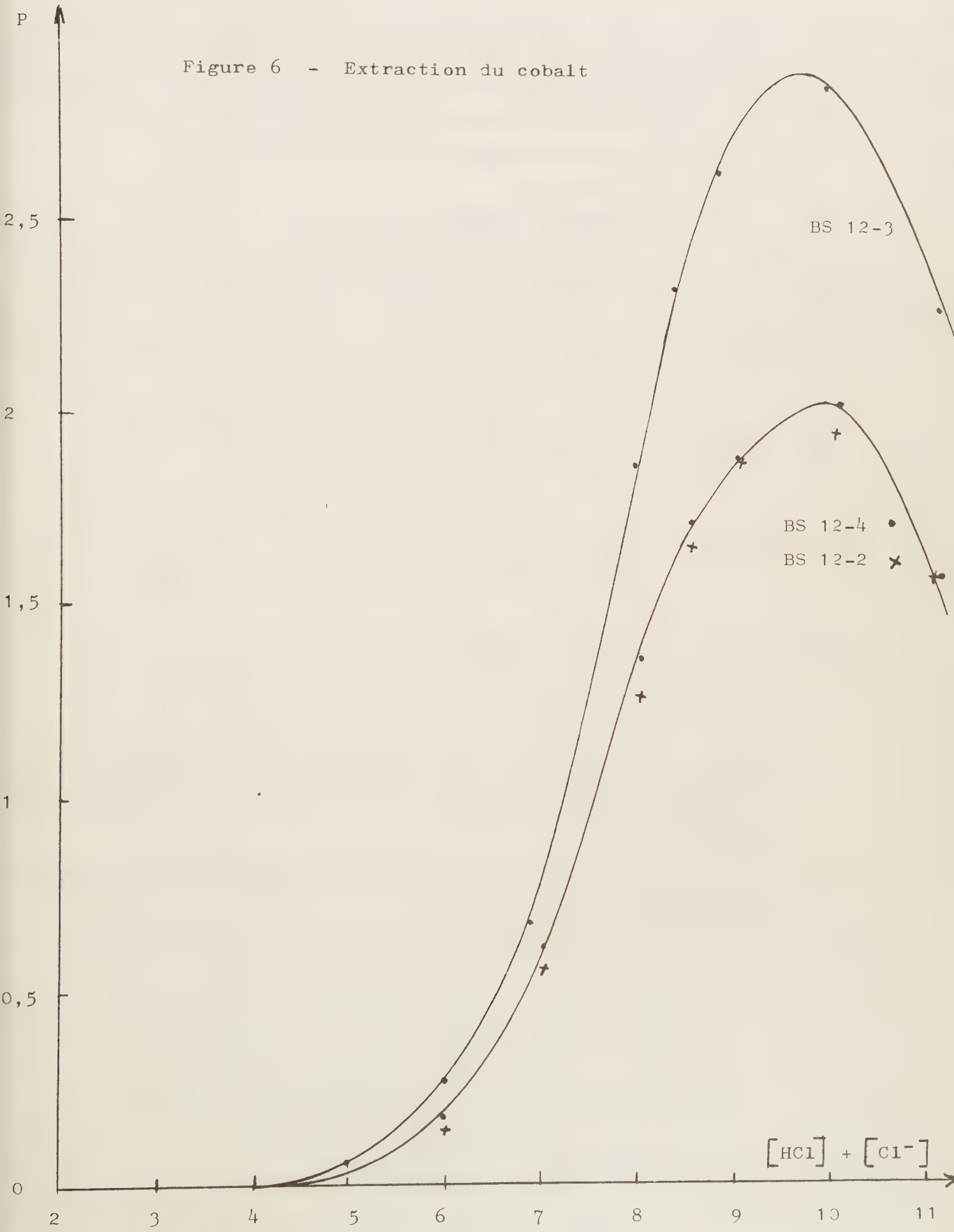
Tableau 8

P a également été mesuré au voisinage du maximum d'extraction avec les sulfoniums BS 12-5 et BS 12-6. Le diluant contenait 30% d'octanol. Les résultats figurent dans le tableau 9.

$HCl + Cl^-$	P BS 12-5	P BS 12-6
7	0,39	0,38
8	0,94	0,91
9	1,57	1,46
10	1,63	1,57

Tableau 9

Figure 6 - Extraction du cobalt



Tous ces résultats sont résumés dans le tableau 10 où figure, pour chaque bis-sulfonium, la valeur de P correspondant au maximum d'extraction pour un diluant à 30% d'octanol.

	BS 10-3 2,50			
BS 12-2 2,12	BS 12-3 2,80	BS 12-4 2,05	BS 12-5 1,63	BS 12-6 1,57
	BS 14-3 2,80			

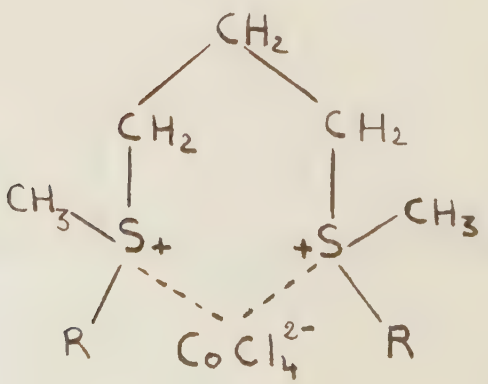
influence de R

influence de R'

Tableau 10

Les valeurs de P dépendent essentiellement de l'élément R'. La structure la plus favorable à l'extraction du cobalt est celle qui fait intervenir trois carbones entre les deux fonctions sulfoniums.

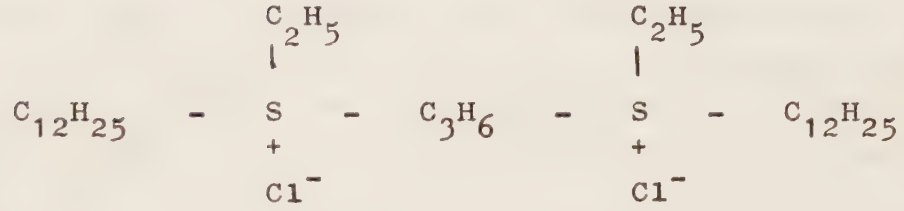
On peut expliquer cela par la formation d'un complexe organométallique plus stable.



Par l'intermédiaire des liaisons entre S^+ et $CoCl_4^{2-}$, la structure centrale du complexe est celle d'un cycle à 6 liaisons, donc très stable. Pour un nombre différent de carbones, les tensions angulaires deviennent de plus en plus importantes et les complexes deviennent moins stables.

2-3-3 Remplacement de $-CH_3$ par $-C_2H_5$

Nous avons extrait du cobalt par un bis sulfonium de structure :



Par rapport au sulfonium BS 12-3, la seule différence est le remplacement de $-CH_3$ par $-C_2H_5$.

Les résultats comparés relatifs à ces deux produits sont exposés dans le tableau 11. La concentration en S^+ était 0,25 mole/l et le diluant contenait 30% d'octanol.

$[HCl] + [Cl^-]$	P $(-CH_3)$	P $(-C_2H_5)$
7	0,74	0,81
8	1,80	2,20
9	2,70	3,00
10	2,80	3,10
11,1	2,28	2,58

Tableau 11

P est légèrement plus élevé dans le cas du groupement "éthyle". Ce changement a moins de conséquences qu'une variation de la structure de R'. Cette étude a été limitée au remplacement de $-CH_3$ par $-C_2H_5$ car les autres dialkylsulfates ne sont pas assez réactifs pour satisfaire à la synthèse envisagée.

2-4 Influence de la concentration en bis-sulfonium

Parmi les paramètres envisagés jusqu'ici lors de l'extraction du cobalt, nous n'avons pas fait intervenir la concentration, Celle-ci étant fixée arbitrairement à 0,25 M en S^+ . Nous avons étudié les variations de P en fonction de la concentration en S^+ pour le bis-sulfonium BS 12-3. Nous avons fait varier celle-ci entre 0,10 et 0,40 mole/l. Les autres paramètres ont été fixés de la façon suivante :

- diluant à 30% d'octanol
- concentration en cobalt : 10^{-2}M
- concentration en HCl fixe et connue pour chaque série de mesures.

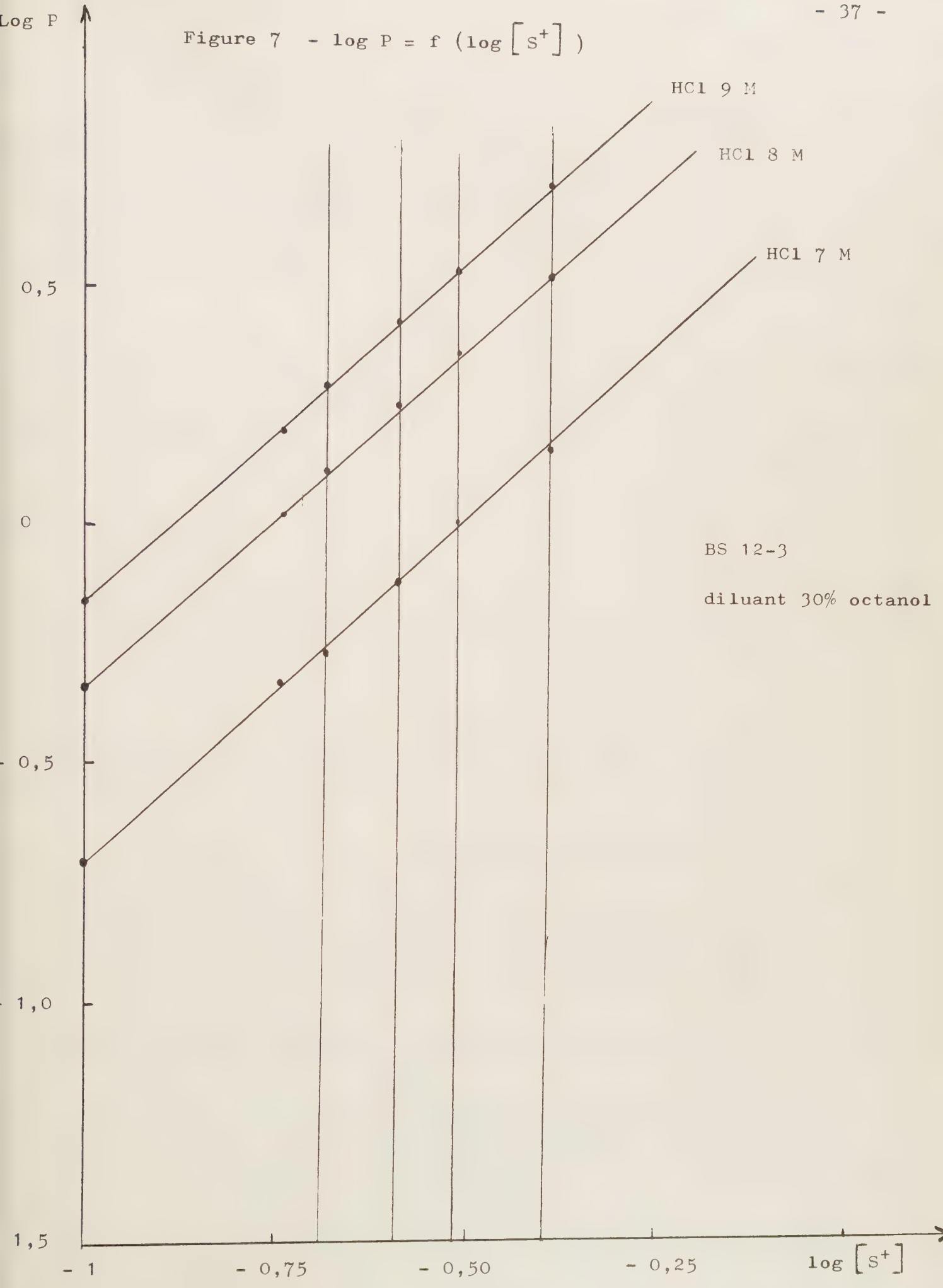
2-4-1 Résultats

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (12) et les courbes log P = f (log $[S^+]$) sont représentées sur la figure 7.

HCl + Cl^-	0,10 M		0,20 M		0,30 M		0,40 M	
	P	log P	P	log P	P	log P	P	log P
7	0,192	- 0,804	0,575	-0,240	1,00	0	1,36	0,133
8	0,440	- 0,357	1,23	0,09	2,32	0,365	3,20	0,505
9	0,685	- 0,164	1,84	0,264	3,37	0,527	5,20	0,709

Tableau 12

Figure 7 - log P = f (log $[S^+]$)



Les variations de log P en fonction de log $[S^+]$ correspondent à des droites dont la pente est voisine de 1,4. Pour vérifier si ce résultat est également lié à la nature du diluant et donc à la quantité d'acide chlorhydrique extraite par la phase organique, nous avons procédé aux mêmes extractions avec un diluant à 10% d'octanol. Le tableau 13 regroupe les résultats et les courbes log P = f (log $[S^+]$) sont tracées sur la figure 8.

HCl + Cl^-	- 0,10 M		0,20 M		0,30 M		0,40 M	
	P	log P	P	log P	P	log P	P	log P
7	0;84	- 0,013	2,01	0,303	2,80	0,447	4,13	0,61
8	1,68	0,225	4,13	0,616	7,43	0,871	10,8	1,03
9	1,81	0,258	5,22	0,718	8,85	0,947	12,9	1,11

Tableau 13

Les droites obtenues ont des pentes très voisines de 1,4 ; ce résultat n'est donc pas lié à la nature du diluant.

2-4-2 Interprétation

CHENEVIER (11) a étendu aux cas des résines liquides échangeuses d'anions, les travaux de MARCUS et CORYELL (24) relatifs à l'exploitation des variations de P en milieu concentré.

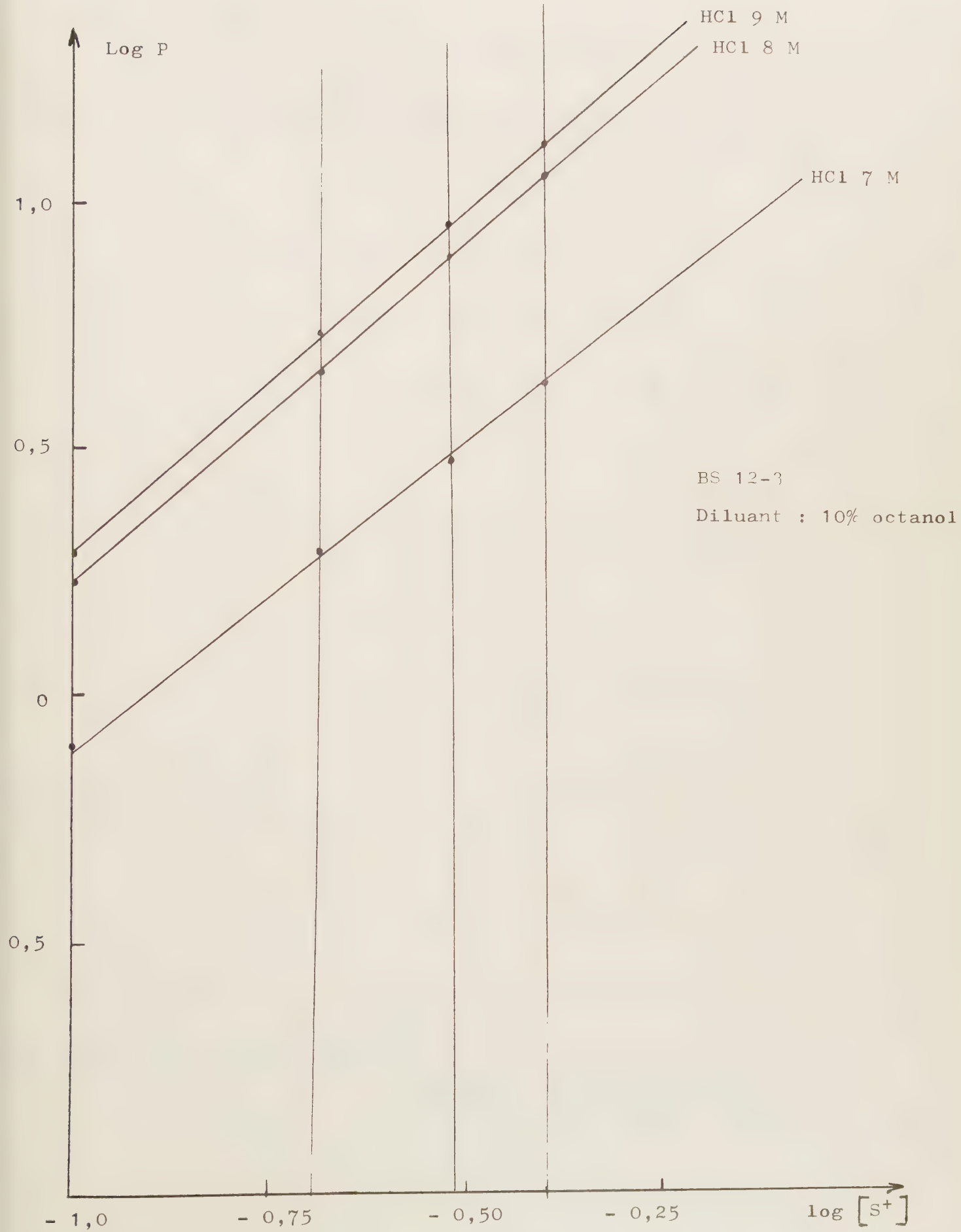
En phase aqueuse, les concentrations seront notées

$[\ ]$.

En phase organique

$[\ ]_s$

Figure 8 - Log P = f (log S^+)



La molécule de bis-sulfonium en solution organique sera schématisée par $(BS^{2+}, 2\ Cl^-)_s$

Co^{2+} en solution aqueuse chlorhydrique est en équilibre avec les complexes de structure $CoCl_i^{2-i}$

Les équilibres ont pour schéma :

$$Co^{2+} + iCl^- \rightleftharpoons CoCl_i^{2-i}$$

de constante de formation :

$$\beta_i = \frac{\left[CoCl_i^{2-i}\right]}{\left[Co^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^i}$$

L'extraction du complexe $CoCl_4^{2-}$ par une molécule de bis-sulfonium correspond à l'équilibre :

$$Co^{2+} + 2\ Cl^- + (BS^{2+}, 2\ Cl^-)_s \rightleftharpoons (BS\ CoCl_4)_s$$

de constante :

$$K = \frac{\left[BS\ CoCL_4\right]_s}{\left[Co^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2\left[BS^{2+}, 2Cl^-\right]_s} \times \frac{\gamma(BS\ CoCl_4)}{\gamma(BS^{2+}\ 2Cl^-) \times \gamma Co^{2+} \gamma^2}$$

γ désigne les coefficients d'activité.

Le rapport $\frac{\gamma BS\ CoCl_4}{\gamma BS^{2+}, 2Cl^-}$ peut être considéré comme constant et voisin de 1, les concentrations des particules dans le diluant ayant peu variée (28)

$$K = \frac{\left[BS\ CoCl_4\right]_s}{\left[Co^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2\left[BS^{2+},\ 2\ Cl^-\right]_s} \times \frac{1}{\gamma_{Co^{2+}}\gamma^2_{Cl^-}}$$

Concentration totale en cobalt dans le diluant :

$$\left[Co\right]_s = \left[BS\ Co\ Cl_4\right]_s =$$

$$K\left[Co^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2\left[BS^{2+},\ 2\ Cl^-\right]_s \gamma_{Co^{2+}}\gamma^2_{Cl^-}$$

Concentration totale en cobalt dans la phase aqueuse :

$$\left[Co\right] = \left[Co^{2+}\right] + \sum_{i=1}^{i=n}\left[CoCl_i^{2-i}\right]$$

$$\left|Co\right| = \left[Co^{2+}\right] \times \left(1 + \sum_{i=1}^{i=n}\beta_i\left[Cl^-\right]^i\right)$$

Posons $1 + \sum_{i=1}^{i=n}\beta_i\left[Cl^-\right]^i = \alpha_{Cl}$, α_{Cl} ne dépend que de $\left[Cl^-\right]$

$$\left[Co\right] = \left[Co^{2+}\right]\alpha_{Cl}$$

$$P = \frac{\left[Co\right]_s}{\left[Co\right]} = \frac{K\left[Cl^-\right]^2\gamma_{Co^{2+}}\gamma^2_{Cl^-}}{\alpha_{Cl}}\left[BS^{2+},\ 2\ Cl^-\right]_s$$

$$\frac{K \left[Cl^-\right]^2 \gamma^{2+}_{Co} \gamma^{2}_{Cl^-}}{\alpha_{Cl}} = \eta_{Cl}$$ constante qui ne dépend que de $\left[Cl^-\right]$

$$P = \eta_{Cl} \times \left[BS^{2+}, 2\ Cl^-\right]_s$$

Si on considère que $\left[BS^{2+}, 2\ Cl^-\right] = 2 \left[S^+\right]$

on a $P = 2 \eta_{Cl} \left[S^+\right]$

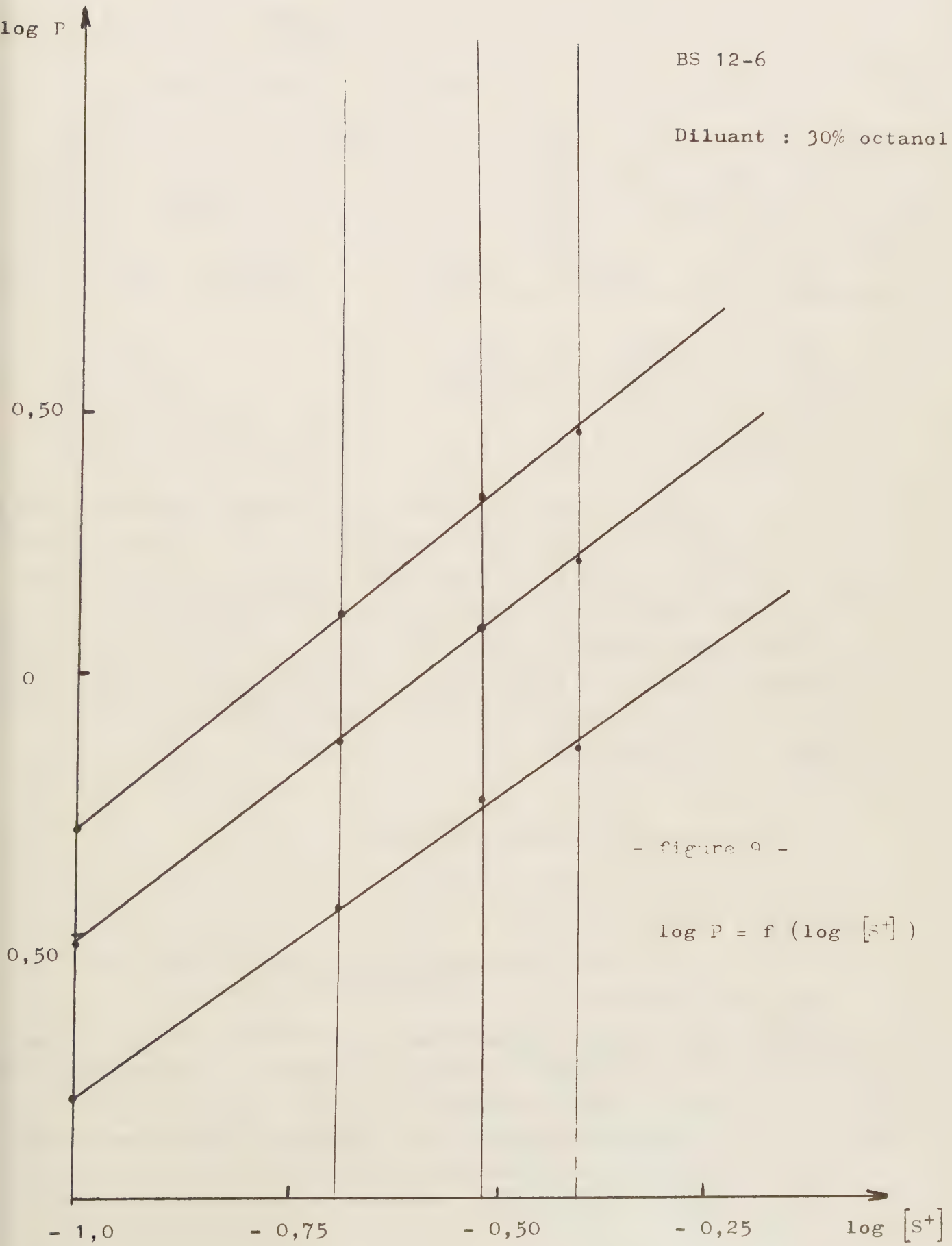
Les tracés de : log P = f (log $\left[S^+\right]$) devraient correspondre à des droites de pente 1 .

Dans le calcul théorique précédent nous avons considéré qu'une molécule de bis-sulfonium s'associait à un ion $CoCl_4^{2-}$. On peut également supposer qu'il y a formation de complexes "intermoléculaires", l'ion $CoCl_4^{2-}$ étant associé à 2 fonctions sulfoniums appartenant à 2 molécules différentes.

La formation de complexes "intra" et "inter" moléculaires pourrait expliquer que le calcul précédent ne puisse pas être appliqué.

Dans une telle éventualité, l'utilisation d'un bis-sulfonium tel que BS 12-6 doit rendre la formation des complexes intermoléculaires plus difficile.

Nous avons tracé les courbes log P = f (log $\left[S^+\right]$) (figure 9), les résultats étant rassemblés dans le tableau 14.



- figure 9 -

log P = f (log [S+])

HCl + Cl	0,10 M		0,20 M		0,30 M		0,40 M	
	P	log P	P	log P	P	log P	P	log P
7	0,155	- 0,81	0,34	-0,465	0,55	-0,255	0,70	-0,155
8	0,31	0,51	0,74	0,130	0,74	0,103	1,75	0,243
9	0,49	- 0,305	1,27	0,103	2,19	0,340	2,94	0,468

Tableau 14

Comme précédemment, nous obtenons des droites de pente voisine de 1,4. Ce résultat ne confirme pas nos hypothèses relatives à la formation de complexes "intra" et "inter" moléculaires. Toute cette étude se rapportait à l'extraction du cobalt en faible concentration (10^{-2} mole/l) . Le tracé de la courbe de partage du cobalt et l'obtention du complexe organométallique à l'état cristallisé vont permettre de confirmer la nature de l'espèce ionique extraite.

2-5 Courbe de Partage du cobalt.

2-5-1 Tracé de la courbe

La courbe de partage du cobalt a été tracée dans les conditions suivantes :

- Les phases aqueuses ont une concentration en HCl égale à 10 N et une concentration initiale en cobalt variant de 0,5 g/l à 20 g/l.
- Le diluant contient 10% d'octanol et la concentration en S^+ est exactement 0,4 mole/l.

La courbe a été tracée pour les sulfoniums BS 12-3 et BS 12-4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 15 et les courbes sont représentées sur la figure 10.

	BS 12-3		BS 12-4	
$Co_{a\ initial}$ g/l	Co_a g/l	Co_o g/l	Co_a g/l	Co_o g/l
20	7,8	12,2	8,2	11,8
15	3,9	11,1	4,2	10,8
10	1,4	8,6	1,82	8,18
5	0,46	4,54	0,62	4,38
2,5	0,19	2,31	0,27	2,23
1	0,073	0,927	0,10	0,90
0,5	0,036	0,464	0,054	0,446

Tableau 15

2-5-2 Conclusion

La "saturation théorique" de la phase organique correspond à la formation de complexes organo-métalliques avec tous les S^+. Les deux courbes de partage mettent en évidence une saturation en cobalt voisine de 12 g/l., soit 0,2 mole/l de cobalt pour une concentration initiale en S^+ de 0,4 mole/l.

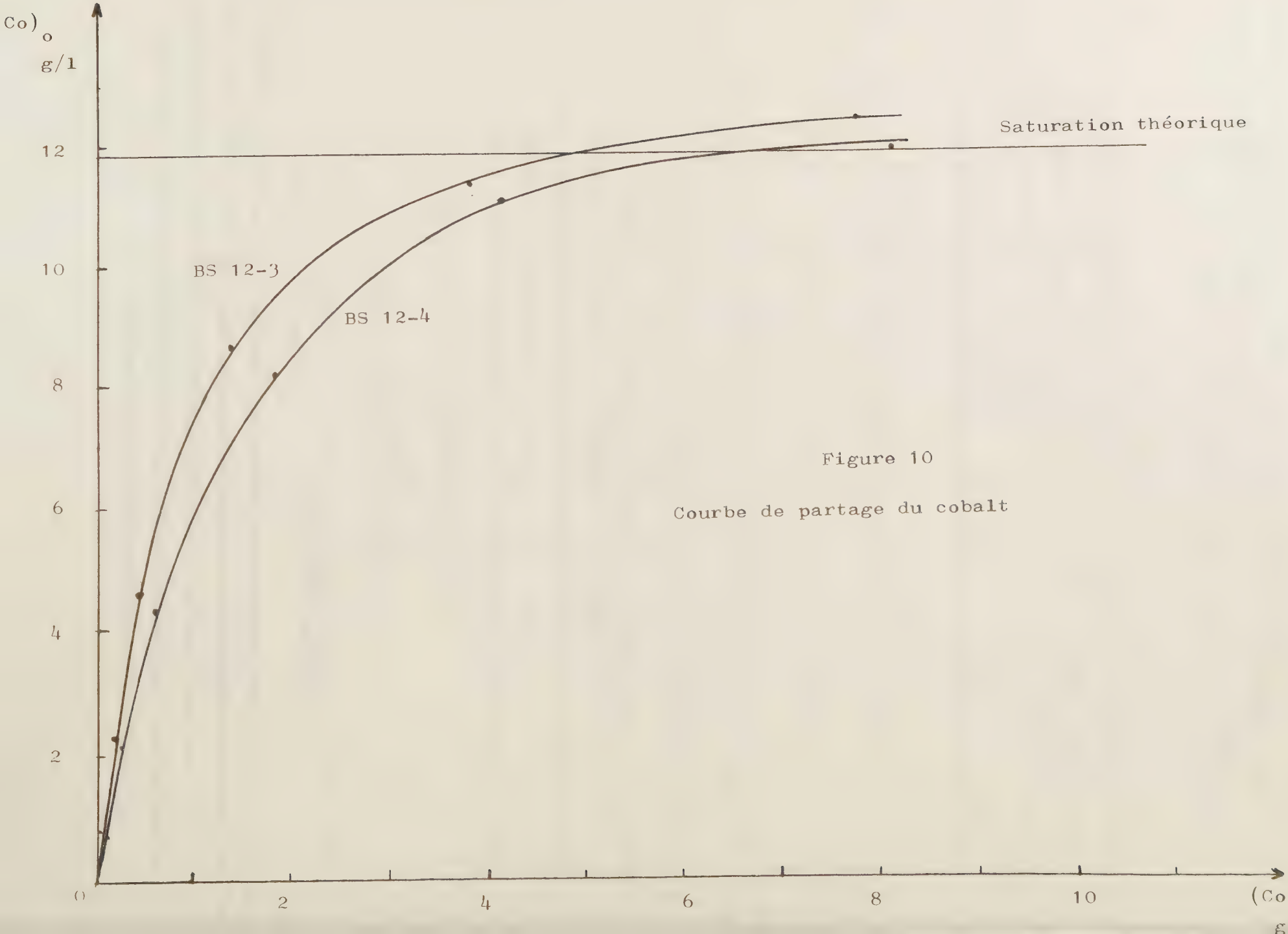


Figure 10

Courbe de partage du cobalt

Ce résultat est en accord avec l'extraction de l'espèce ionique $CoCl_4^{2-}$. Aux fortes concentrations en cobalt, la courbe de partage se situe légèrement au-dessus de la limite de saturation théorique. Nous avons vérifié que cette extraction supplémentaire était due au diluant. En milieu HCl 10 N et aux fortes concentrations en cobalt, la présence d'octanol dans le diluant rend celui-ci responsable d'une légère extraction du cobalt. De telles extractions par un diluant organique ont déjà été observées (25) (26), elles correspondent à la formation de complexes acides tels que $HCoCl_3$ et $H_2\ CoCl_4$.

2-5-3 Obtention du complexe organométallique

Une solution organique de BS 12-3 est saturée en cobalt au contact d'une solution aqueuse de cobalt, 10 M en HCl. La phase organique est isolée et on ajoute de l'acétone jusqu'à précipitation totale du complexe.

Après recristallisation, le complexe organo métallique isolé a l'aspect de cristaux bleus qui fondent en se décomposant vers 97°C. Au contact d'une phase aqueuse, ne contenant pas de chlorures, ce produit se décompose. Un produit blanc et pâteux apparaît, c'est le bis-sulfonium, et la phase aqueuse prend une coloration rose due à l'ion Co^{2+}

Plusieurs analyses ont confirmé la formule du complexe :

$$C_{12}H_{25} - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - C_3H_6 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{+}{S}} - C_{12}H_{25}$$

$$CoCl_4^{2-}$$

Les microanalyses ont donné les résultats suivants :

	% C	% H
Théorique	51,6	9,15
expérimental	51,9	8,75

Tableau 16

Après décomposition d'une quantité connue de complexe au contact d'une phase aqueuse, le cobalt et les chlorures ont été dosés par des méthodes volumétriques classiques.

Les résultats sont les suivants :

	Co	Cl^-
Théorique	8,74 %	21,0 %
Expérimental	8,8% ± 0,2%	21,1% ± 0,2%

Tableau 17

3 - EXTRACTION D'AUTRES CHLORURES METALLIQUES

Pour confirmer les résultats obtenus avec le cobalt, nous nous sommes intéressés à l'extraction d'un ion métallique du type M^{2+} : le zinc et d'un ion métallique du type M^{3+} : le fer (III).

3-1 Extraction du Zinc

Les variations du coefficient limite de partage en fonction de la concentration en chlorure ont été étudiées dans les conditions suivantes :

- concentration en S^+ (BS 12-3) 0,25 mole/l, dans un diluant à 10% d'octanol
- solution aqueuse 10^{-2}M en zinc, de concentration en HCl variable de 0 à 10 M.

Les valeurs de P au voisinage du maximum d'extraction ont été déterminées dans les mêmes conditions pour BS 12-2 et BS 12-4. Le fer à été dosé par spectroscopie d'absorption atomique dans les phases aqueuses lors de l'équilibre.

Nos résultats sont regroupés dans le tableau 18 et la courbe $P = f\left(\left[HCl\right] + \left[Cl^-\right]\right)$ est tracée sur la figure 11

L'extraction du zinc est maximale pour des concentrations en acide chlorhydrique voisines de 2 moles/litre.

Comme pour le cobalt, P est plus faible pour les sulfoniums BS 12-2 et BS 12-4. Avec des ions métalliques du type M^{2+}, l'espèce ionique extraite correspond à MCl_4^{2-} et on peut envisager la formation d'un complexe organo métallique très stable avec BS 12-3.

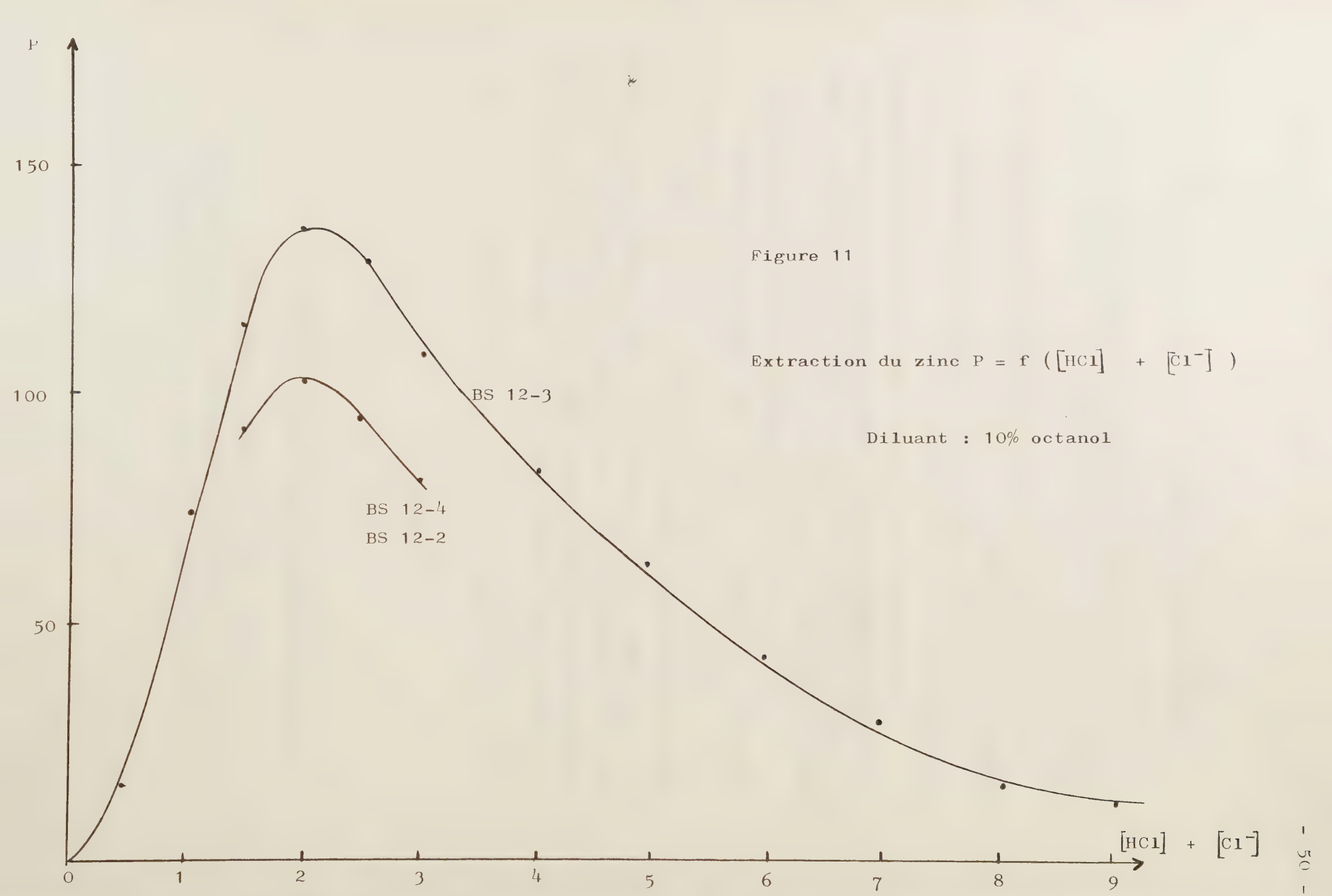


Figure 11

Extraction du zinc P = f ([HCl] + [Cl⁻])

Diluant : 10% octanol

BS 12-3		BS 12-4	
$[HCl] + [Cl^-]$	P	$[HCl] + [Cl^-]$	P
0,5	15	0,5	87
1	75	1	100
1,5	116	1,5	92
2	137	2	80
2,5	129	BS 12-2	
3	108		
4	84	$[HCl] + [Cl^-]$	P
5	64		
6	42	0,5	92
7	30	1	104
8	14	1,5	97
9	12	2	83

Tableau 18

3-2 Extraction du fer (III)

3-2-1 Coefficient limite de partage

Les résultats qui figurent dans le tableau 19 correspondent aux conditions d'extraction suivantes :

- phase aqueuse de concentration initiale en fer 10^{-1} M. et de concentration en HCl variable de 1 à 10 M.

- concentration en S^+ : 0,25 M dans un diluant à 30% d'octanol.

Il ne se forme pas de troisième phase lors de l'extraction du fer si le chloroforme est utilisé seul comme diluant. Cependant, la séparation des deux phases est beaucoup moins longue en présence d'octanol et d'autre part, nous avons voulu nous replacer dans les conditions d'extraction du cobalt.

Les courbes P = f ($[HCl] + [Cl^-]$) tracées sur la figure 12 correspondent aux sulfoniums BS 12-2, BS 12-3, BS 12-4.

$[HCl] + [Cl^-]$	BS 12-2 P	BS 12-3 P	BS 12-4 P
5,0	9	13	20
6	19	32	52
7	39	62	95
7,5	55	79	126
8	69	110	165
8,5	110	158	223
9	179	253	373
10	281	445	558
11,1	370	526	695

Tableau 19

Contrairement à l'extraction du cobalt, la valeur de P augmente avec le nombre de carbones de l'élément central - R' - de la molécule de bis-sulfonium. Nous avons confirmé ce résultat par une mesure de P dans les mêmes conditions que précédemment pour les sulfoniums BS 12-5 et BS 12-6.

Les valeurs de P correspondant à une phase aqueuse 10 N en HCl sont regroupés dans le tableau 20.

La figure 13 traduit les variations de P en fonction de n, nombre de carbones de R', pour le fer et nous avons reporté les valeurs de P pour le cobalt à titre de comparaison.

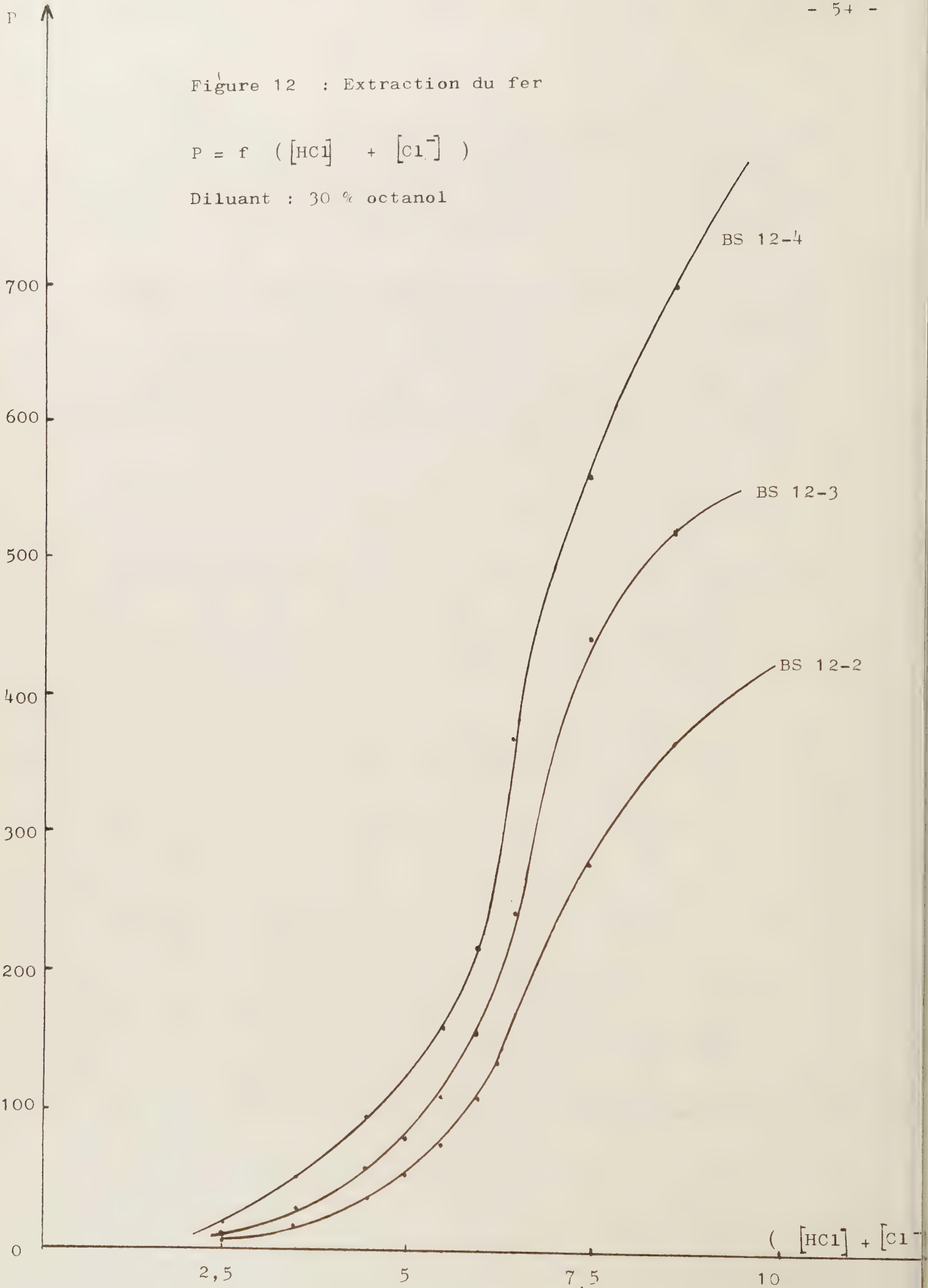
	BS 12-2	BS 12-3	BS 12-4	BS 12-5	BS 12-6
P	281	445	558	727	800

Tableau 20

Figure 12 : Extraction du fer

$P = f\ ([HCl] + [Cl^-])$

Diluant : 30 % octanol



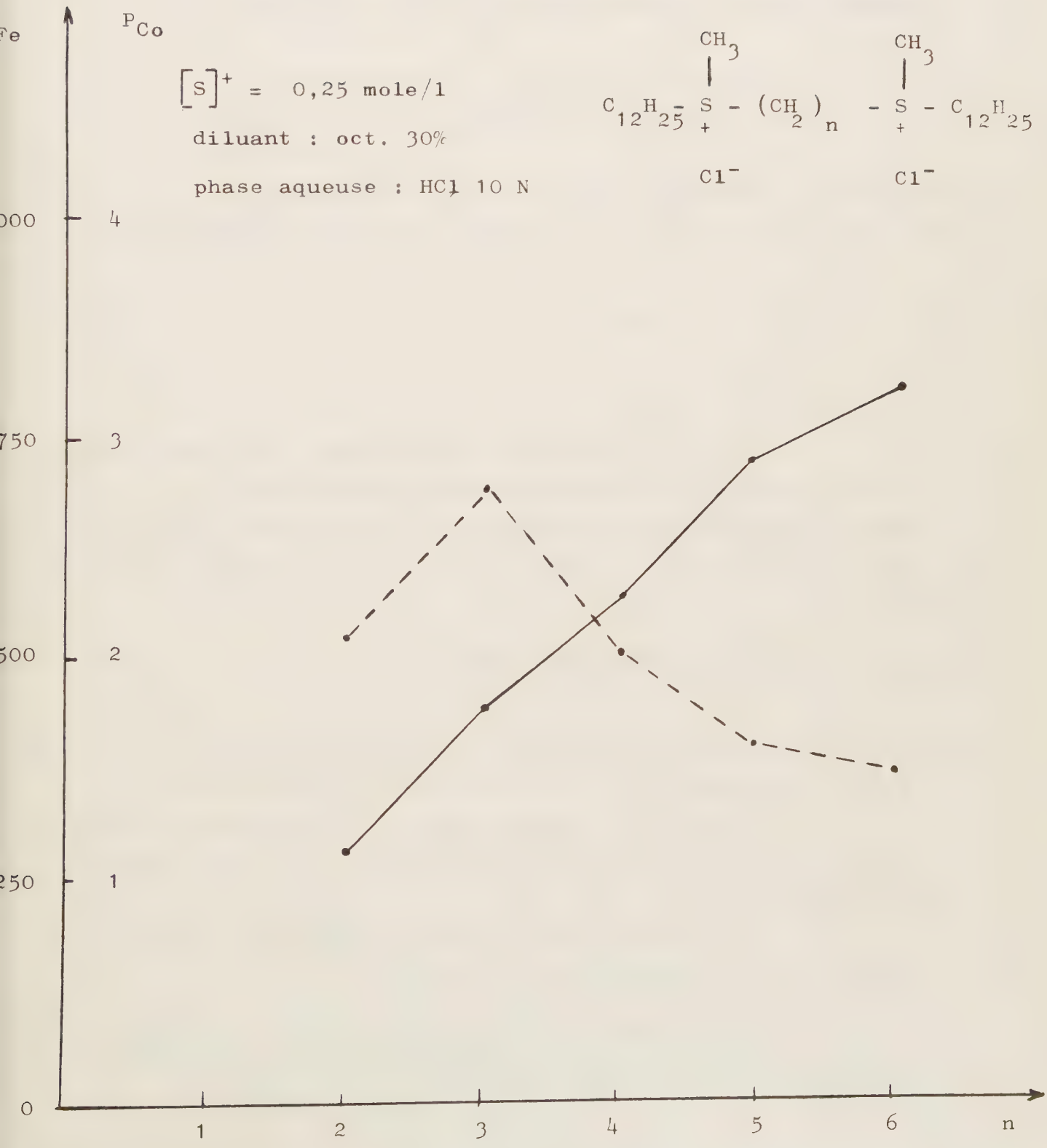
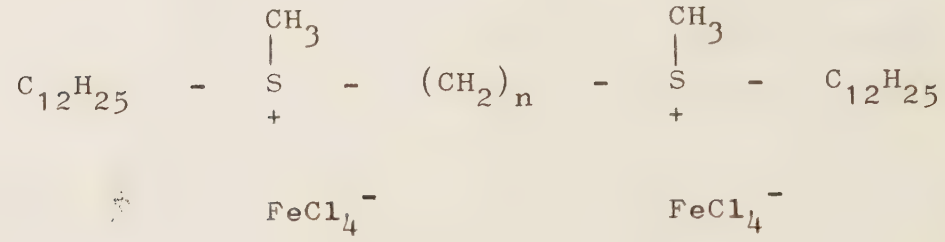

Fe
P_{Co}
$[S]^+$ = 0,25 mole/l
diluant : oct. 30%
phase aqueuse : HCl 10 N
$C_{12}H_{25}-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{S}}}-(CH_2)_n-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{S}}}-C_{12}H_{25}$
Cl^- Cl^-
000
750
500
250
0
4
3
2
1
1 2 3 4 5 6 n

Figure 13

L'espèce ionique responsable de l'extraction du fer en milieu chlorure est $FeCl_4^-$.

La structure du complexe organométallique peut être schématisée de la façon suivante :



Si les deux "fonctions sulfoniums" sont très proches (n faible) il y a encombrement stérique qui rend les 2 $\rangle S^+$ moins accessibles au complexe $FeCl_4^-$. Des valeurs croissantes de n vont favoriser la formation du complexe organo métallique

3-2-2 Courbe de partage

La courbe de partage du fer pour le sulfonium BS 12-4 a été tracée pour les conditions d'extraction suivante :

- les phases aqueuses ont une concentration en HCl égale à 9 N ; la concentration initiale en fer varie de 5 g/l à 35 g/l.
- le diluant contient 10% d'octanol et la concentration en S^+ est exactement 0,4 mole/l.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 21 et la courbe de partage est représentée sur la figure 14.

Le diluant octanol-chloroforme ne contenant pas de sulfonium en solution extrait lui aussi le chlorure ferrique en milieu HCl 9 N. Ces extractions du chlorure ferrique par des phases organiques ont déjà été étudiées : l'espèce extraite correspond à $H\,FeCl_4$ (25) (27).

Nous avons tracé la courbe de partage du fer relative à l'extraction par le diluant seul, dans les mêmes conditions que précédemment.

Le tracé en pointillé sur la figure 14 correspond à la "courbe différence" des deux courbes de partage et donc à l'extraction du fer par le seul bis-sulfonium.

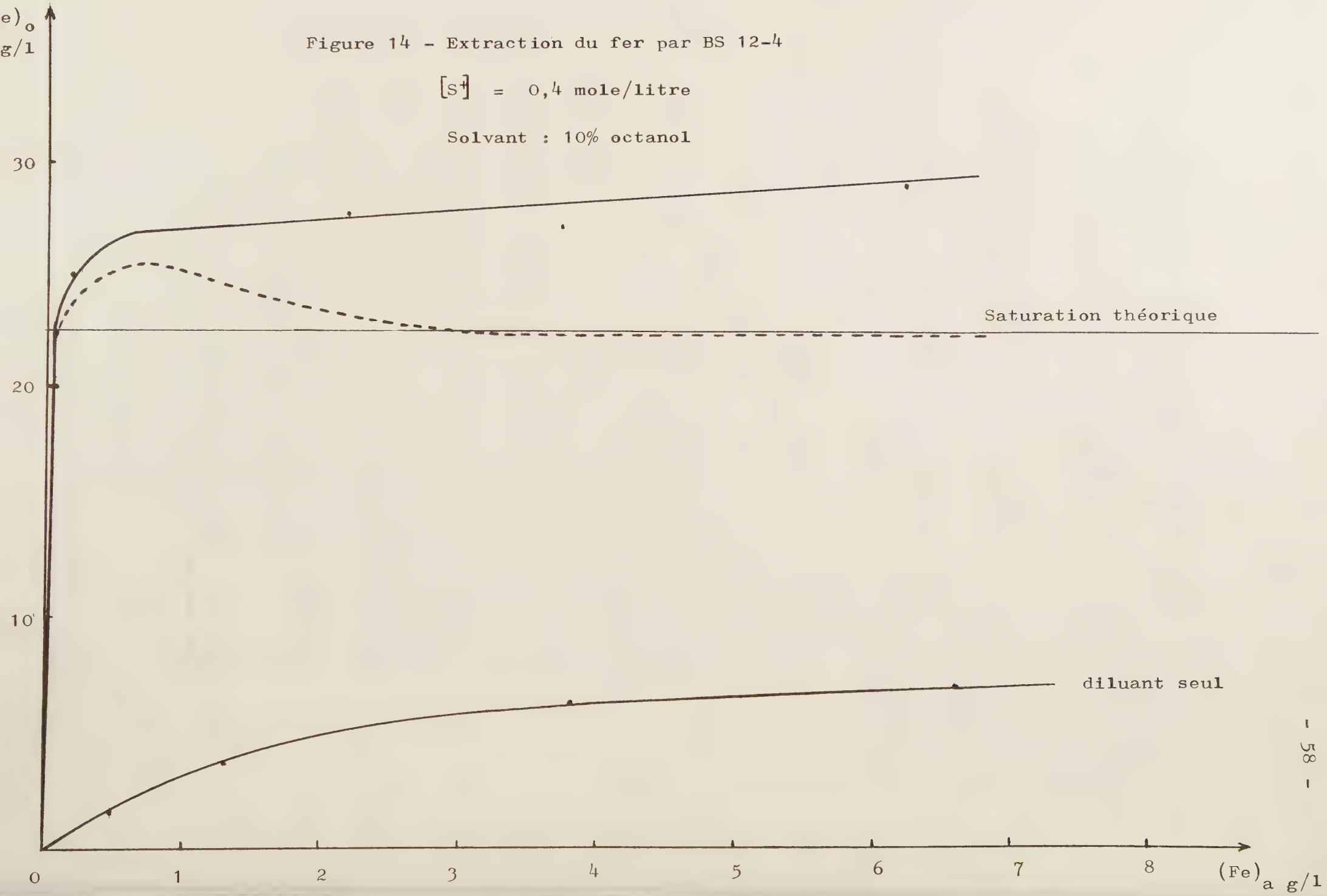
$(Fe)_{a\ initial}$ g/l	$(Fe)_a$ g/l	$(Fe)_o$ g/l
5	0,006	4,994
10	0,007	9,993
15	0,008	14,992
20	0,014	19,986
25	0,170	24,830
30	2,10	27,90
35	6,20	28,80

Tableau 21

Figure 14 - Extraction du fer par BS 12-4

$[S^+]$ = 0,4 mole/litre

Solvant : 10% octanol



La saturation du bis sulfonium correspond à 22 g/l de fer soit environ 0,4 mole/l de fer pour une concentration initiale en S^+ égale à 0,4 mole/l. Ce résultat est donc en accord avec la nature du complexe organo métallique envisagé.

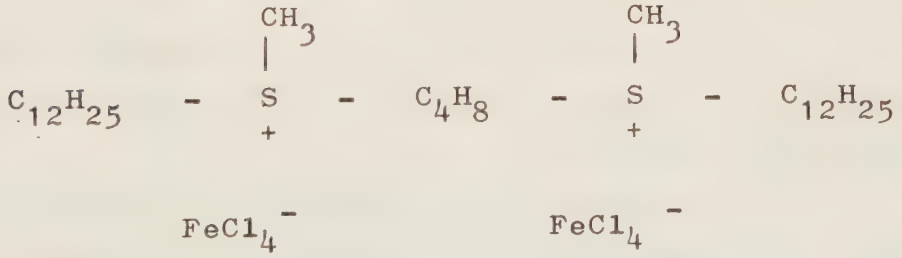
Entre 0,1 g/l et 3 g/l de fer dans la phase aqueuse à l'équilibre, le tracé en pointillé se situe au dessus de la saturation théorique. L'extraction totale due au sulfonium et au diluant est donc supérieure à la somme des extractions correspondant d'une part au sulfonium et d'autre part au diluant. De tels synergismes ont déjà été notés au cours d'extraction liquide-liquide (29) (30) et sont attribués à la formation d'un complexe organo-métallique entre le diluant (ou un de ses composants) et une espèce ionique extraite.

3-2-3 Obtention du complexe organo métallique

Le complexe organo-métallique du fer et du bis-sulfonium BS 12-4 a été isolé. Il s'agit d'un produit cristallisé de couleur jaune. Ce produit se décompose en chlorure de bis-sulfonium et en chlorure ferrique au contact d'une solution aqueuse.

Il est très hygroscopique et se décompose de la même façon à l'air libre.

Diverses analyses ont confirmé la formule du complexe.



Les microanalyses ont donné les résultats suivants :

	C %	H %
théorique	40,70	7,24
expérimental	40,66	7,25

Le fer et les chlorures ont été dosés par des méthodes volumétriques classiques après décomposition d'une quantité connue de complexe.

Les résultats sont les suivants :

	Fe %	Cl %
Théorique	12,7	32,2
expérimental	12,7 ± 0,2%	32,1 ± 0,3%

4 - APPLICATION INDUSTRIELLE

Les résultats relatifs à l'extraction du cobalt ont été appliqués à la purification d'une solution concentrée en chlorure de nickel.

Pour obtenir une extraction de rendement maximal, nous devons nous rapprocher des conditions suivantes :

- la phase aqueuse doit avoir une concentration totale en chlorures voisine de 9 à 10 moles/l
- elle doit contenir un minimum d'acide chlorhydrique pour assurer cette concentration.

- Le pourcentage d'octanol contenu dans le diluant doit être minimum.

- le bis-sulfonium utilisé doit comporter un élément central en C_3.

4 - 1 Courbes de partage

Le sulfonium BS 12-3 est utilisé en solution dans un diluant octanol-chloroforme à 10% d'octanol ($[S^+]$ = 0,4 M). Les premiers essais effectués pour des concentrations en nickel de 200 g/l, en présence ou non de HCl, montrent l'impossibilité de réaliser une bonne extraction dans ces conditions ; la densité de la phase aqueuse est trop élevée et la séparation des 2 phases est difficile.

La concentration en nickel a été fixée à 150 g/l. Les résultats obtenus avec des phases aqueuses 2N, 3N, 4N en HCl sont regroupés dans le tableau 22 et les courbes de partage sont représentées sur la figure 15.

Les meilleurs résultats sont obtenus dans les conditions suivantes :

$[Ni]$ = 150 g/l

$[HCl]$ = 3 N

qui correspondent à une concentration totale en chlorures proche de 9 moles/l.

Cependant, dans ces conditions, la séparation des 2 phases est encore trop longue, et on observe une légère reprécipitation de $NiCl_2$ dans la phase aqueuse.

Les conditions les plus favorables à l'extraction du cobalt en présence de nickel correspondent aux concentrations suivantes :

$[Ni]$ = 150 g/l

$[HCl]$ = 3 N

Phase aqueuse	Ni 150 g/l HCl 2N		Ni 150 g/l HCl 3N		Ni 150 g/l HCl 4N	
$(Co)_a$ initial g/l	$(Co)_a$ g/l	$(Co)_o$ g/l	$(Co)_a$ g/l	$(Co)_o$ g/l	$(Co)_a$ g/l	$(Co)_o$ g/l
0,5	0,15	0,35	0,048	0,452	-	-
1	0,31	0,69	0,132	0,868	0,04	0,96
2	0,62	1,38	0,28	1,72	0,12	1,88
5	1,46	3,54	0,72	4,28	0,38	4,62
10	3,20	6,80	1,92	8,08	1,33	8,67
15	6,10	8,90	4,75	10,25	4,30	10,7
20	10,0	10,0	8,50	11,5	8,20	11,8

Tableau 22

4 - 2 Réextraction du cobalt

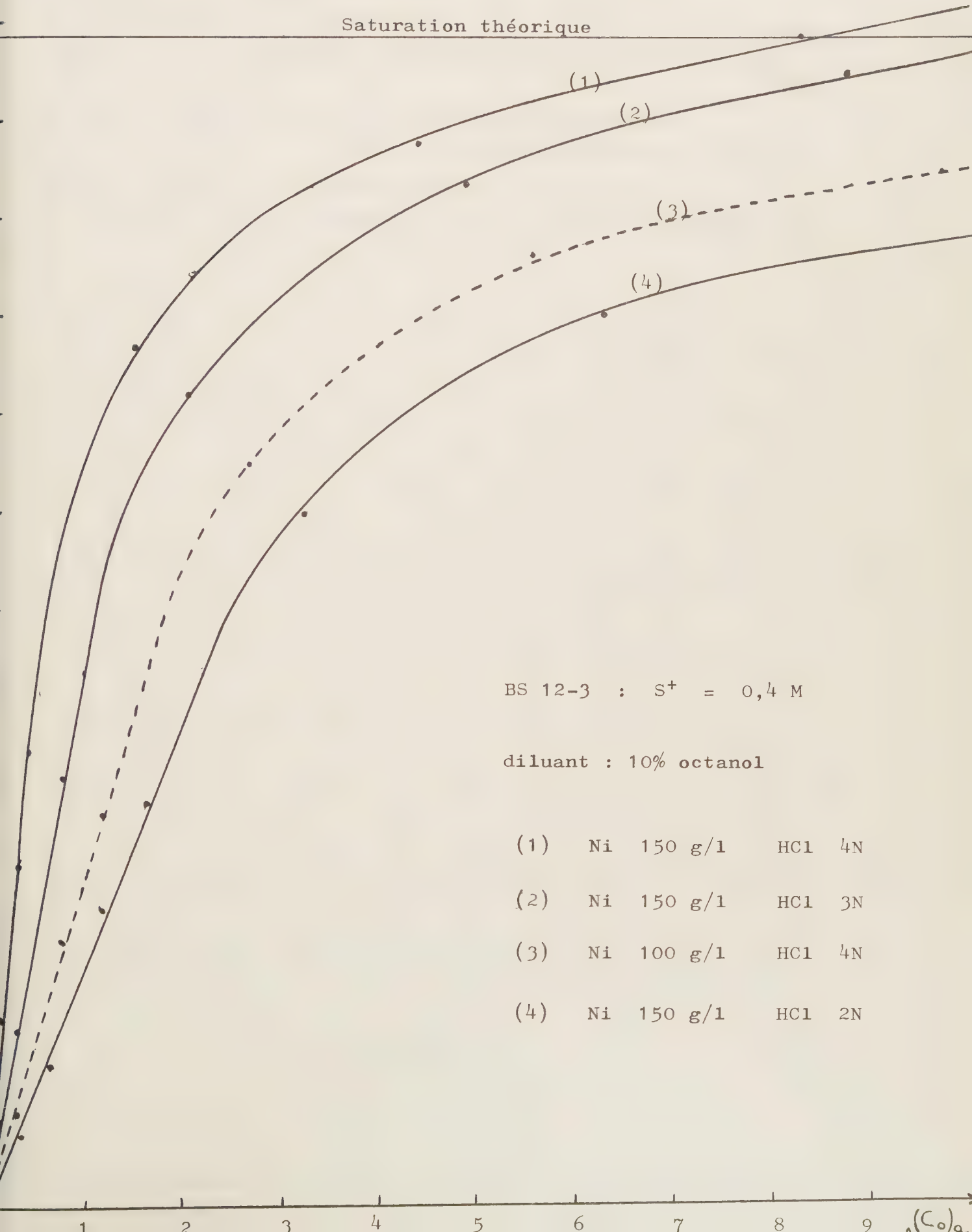
Lorsque la phase aqueuse contenant le complexe BS 12-3-Co (II) est mise en contact avec une phase aqueuse de faible concentration en chlorures, le complexe bleu est détruit et le cobalt repasse dans la phase aqueuse sous forme de chlorure de cobalt rose. Les conditions favorables à cette réextraction sont celle qui vont permettre :

- une bonne séparation des 2 phases
- une réextraction maximale du cobalt.

$(Co)_o$

g/l

Figure 15 - Extraction du cobalt en présence de nickel



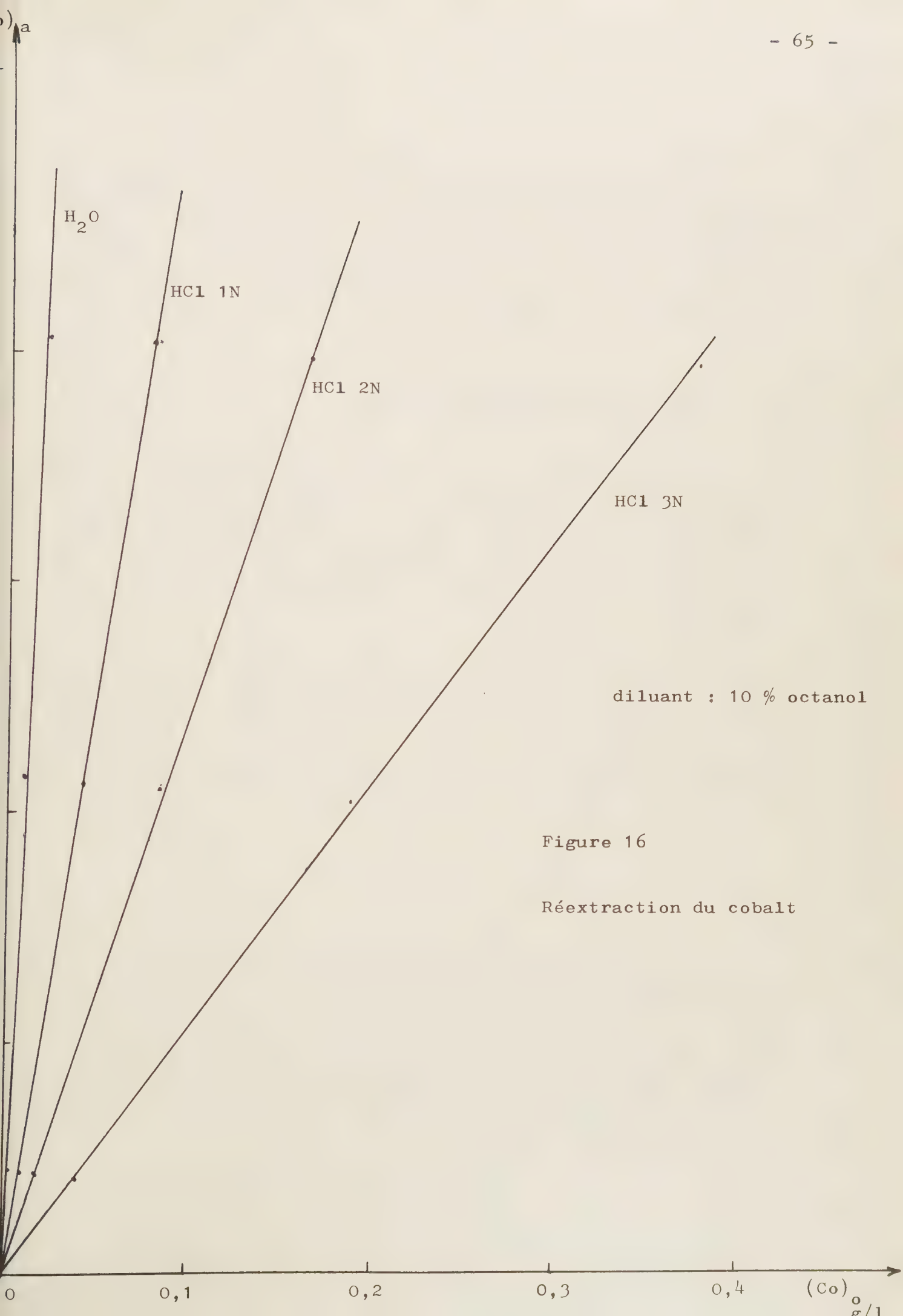
L'extraction ayant été effectuée dans les conditions définies précédemment, nous avons procédé à la réextraction de la phase organique par des solutions aqueuses 0, 1, 2, 3 M en HCl.

Les volumes des deux phases ont été choisis égaux et les temps d'agitation fixés à 10 minutes.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 23 et les courbes de réextraction sont représentées sur la figure 16.

H_2O	$(Co)_a$ g/l	0,865	4,27	8,05
	$(Co)_o$ g/l	0,002	0,007	0,020
HCl 1 M	$(Co)_a$ g/l	0,859	4,24	8,00
	$(Co)_o$ g/l	0,008	0,040	0,076
HCl 2 M	$(Co)_a$ g/l	0,849	4,20	7,90
	$(Co)_o$ g/l	0,018	0,084	0,170
HCl 3 M	$(Co)_a$ g/l	0,828	4,10	7,69
	$(Co)_o$ g/l	0,039	0,181	0,381

Tableau 23



diluant : 10 % octanol

Figure 16

Réextraction du cobalt

Le meilleur rendement de réextraction correspond à une phase aqueuse de concentration nulle en chlorure. Cependant, la séparation des 2 phases est trop longue. Pour obtenir une bonne séparation, il faut utiliser une phase aqueuse 2 M en chlorure. Au-delà, il n'y a plus de problème de séparation mais la réextraction est trop incomplète.

4 - 3 Co-extraction du Nickel

La séparation nickel-cobalt n'est pas totale, l'extraction du cobalt s'accompagnant d'une légère co-extraction du nickel. Dans les conditions d'extraction précédemment définies (4.1), nous avons mesuré la quantité de nickel co-extrait - (tableau 24). La courbe $([Ni]_o = f([Co]_o)$ est représentée sur la figure 17.

$(Co)_o$ g/l	0,45	0,87	1,72	4,28	8,10	10,2
$(Ni)_o$ g/l	2,10	1,72	1,51	0,74	0,21	0,087

Tableau 24

La quantité de nickel co-extraite est faible (0,1 g/l) pour des phases organiques saturées en cobalt et relativement élevée (2 g/l) pour des phases organiques contenant peu de cobalt. Dans l'optique d'une extraction industrielle à contre courant (figure 18), la co-extraction du nickel sera faible, la phase organique issue de l'étage d'extraction étant fortement chargée en cobalt.

Figure 17 - Co extraction du nickel

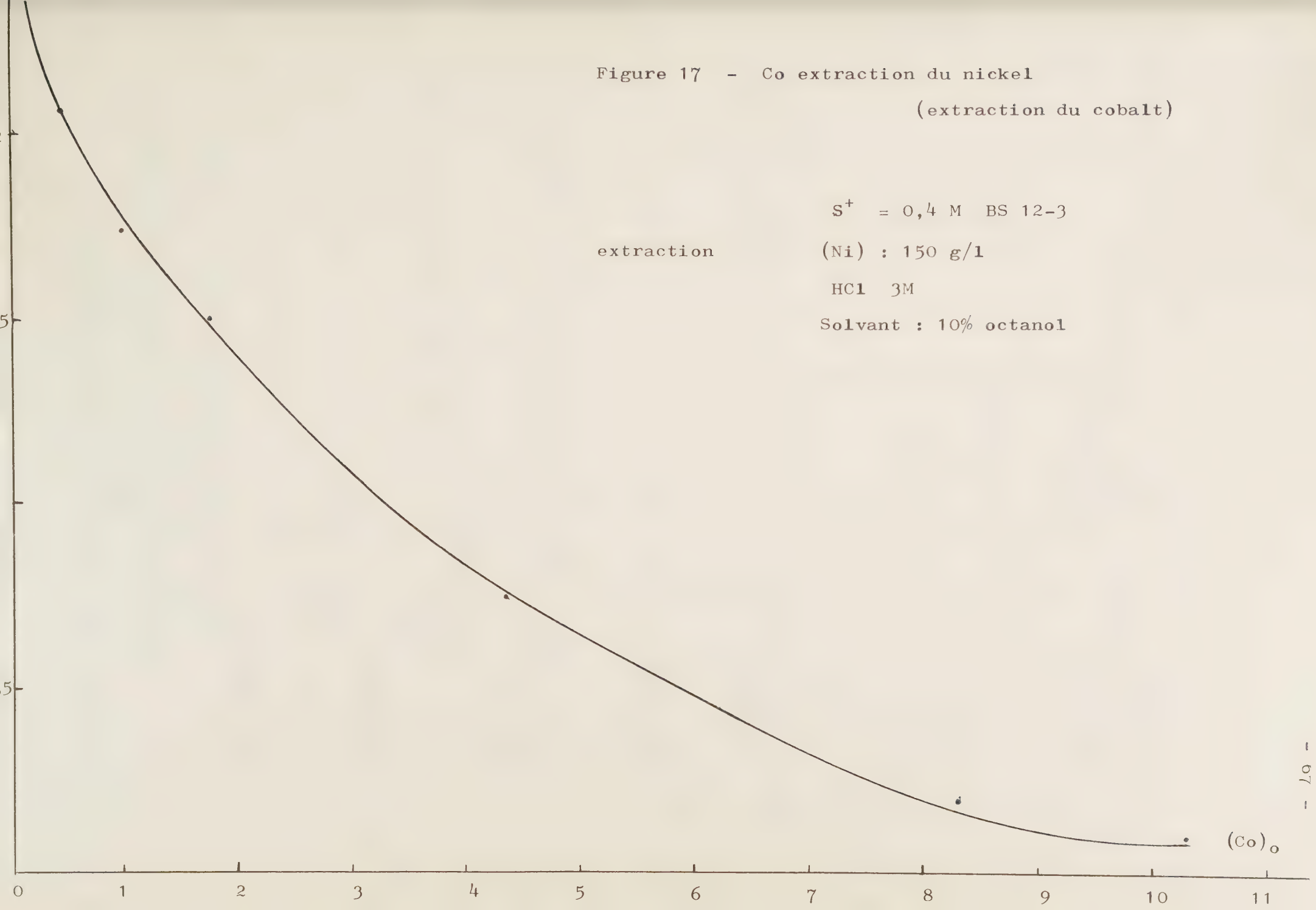
(extraction du cobalt)

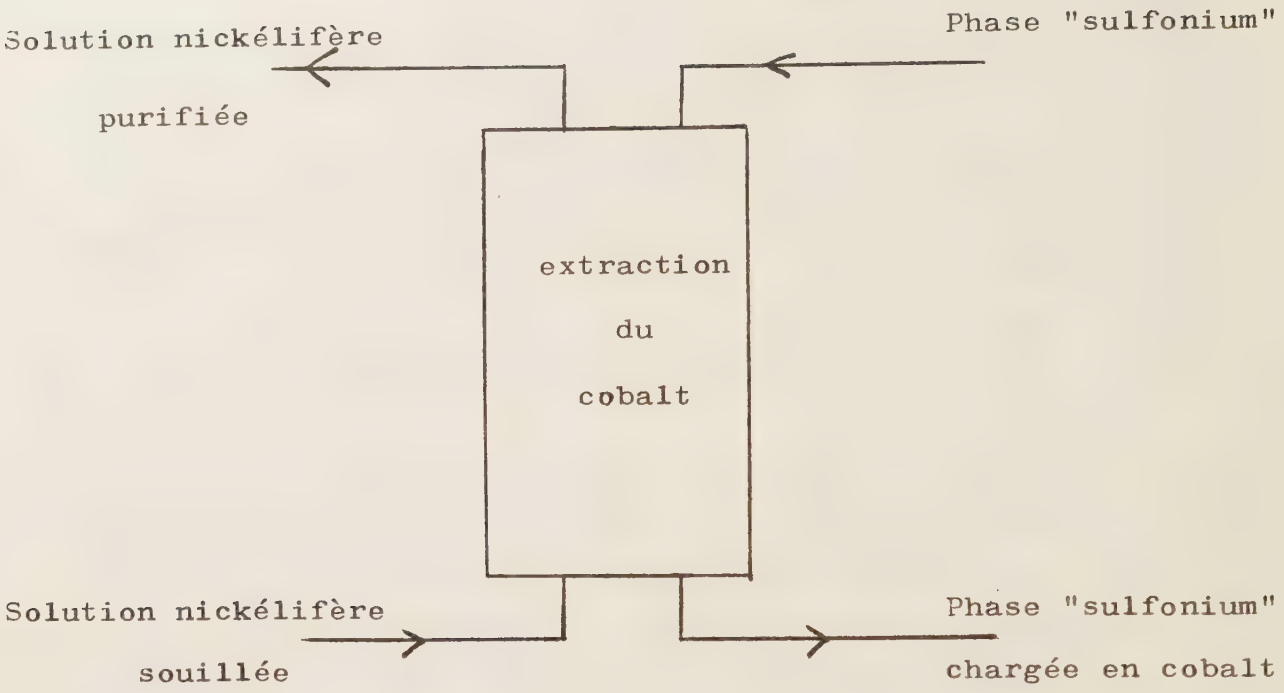
S^+ = 0,4 M BS 12-3

extraction (Ni) : 150 g/l

HCl 3M

Solvant : 10% octanol





CONCLUSION

Nous récapitulons ici, les conditions expérimentales les plus favorables à la séparation nickel-cobalt en milieu chlorure.

bis sulfonium : BS 12-3
diluant : octanol -chloroforme (10% octanol)

extraction

Ni : 150 g/l

HCl : 3 N

réextraction

Phase aqueuse 2 N en HCl.

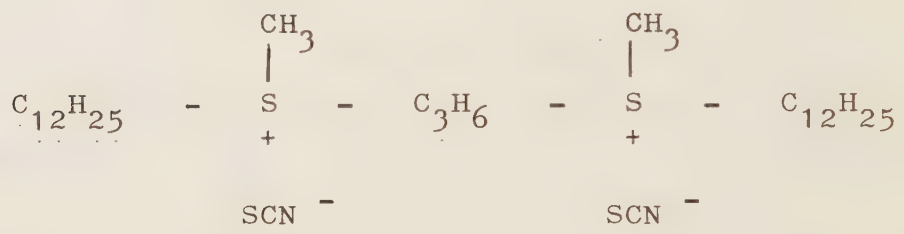
Les valeurs $\frac{[Ni]}{[Co]}$ avant l'extraction et après la ré-extraction sont rassemblées dans le tableau 25.

$(Co)_a$ initial g/l	$\frac{(Ni)}{(Co)}$ avant extraction	$\frac{(Ni)}{(Co)}$ après réextraction
0,5	300	4,6
1	150	1,98
2	75	0,87
5	30	0,17
10	15	0,026
15	10	0,0085

Tableau 25

EXTRACTION DU COBALT EN MILIEU SULFATE

En milieu sulfate, il ne se forme pas de complexe anionique susceptible de conduire à un complexe organo-metallique avec un sel de sulfonium. La séparation nickel-cobalt en milieu sulfate fait intervenir l'ion thiocyanate : le bis-sulfonium est utilisé en solution organique sous sa forme thiocyanate :



Les études relatives à l'extraction d'impuretés métalliques en milieu sulfate par des mono-sulfoniums (31) ou par des ammoniums quaternaires (32) (33) font apparaître trois phases successives dans l'extraction du cobalt.

- échange d'anions entre les deux phases

$$(SO_4^{2-})_a + 2\,(SCN^-)_o \rightleftharpoons (SO_4^{2-})_o + 2\,(SCN^-)_a$$

- formation du complexe $Co\,(SCN)_4^{2-}$ en phase aqueuse

$$Co^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftharpoons Co\,(SCN)_4^{2-}$$

- Nouvel échange d'anions entre les deux phases

$$\left(Co\,(SCN)_4^{2-}\right)_a + (SO_4^{2-})_o \longrightarrow \left(Co\,(SCN)_4^{2-}\right)_o$$

$Co\ (SCN)_4^{2-}$ forme un complexe organo-métallique avec le bis-sulfonium.

Le complexe tétrathiocyanique du nickel est très instable, en présence d'un excès de nickel, c'est essentiellement le complexe cationique $Ni(SCN)^+$ qui se forme. Ceci explique la non-extraction du nickel.

La réextraction du cobalt se fait par l'intermédiaire d'un complexe amine, au contact d'une solution aqueuse d'ammoniaque.

- Echange d'anions entre les deux phases

$$(Co\ (SCN)_4^{2-})_o + 2\ (OH^-)_a \longrightarrow Co\ (SCN)_4^{2-}{}_a + 2\ (OH^-)_o$$

- Formation du complexe amine en phase aqueuse

$$Co\ (SCN)_4^{2-} + 5\ NH_3 \longrightarrow Co\ (NH_3)_5^{2+} + 4\ SCN^-$$

- Deuxième échange d'anions entre les deux phases

$$(SCN^-)_a + (OH^-)_o \longrightarrow (SCN^-)_o + (OH^-)_a$$

Ce dernier échange est possible car l'ion thiocyanate a plus d'affinité que l'ion hydroxyle pour l'ion sulfonium.

1 CONDITIONS D'EXTRACTION

1-1 Choix d'un diluant

Sous sa forme thiocyanate, le bis sulfonium est soluble dans plusieurs solvants chlorés : chloroforme, trichloroéthane, trichloropropane. Cependant, pour éviter la formation d'une troisième phase, lors de l'extraction, il faut ajouter de l'éthanol comme en milieu chlorure. L'acétate de butyle dissout très bien le bis-sulfonium thiocyanaté. Lors de l'extraction il n'y a pas de troisième phase ; les phases organique et aqueuse se séparent bien. C'est l'acétate de butyle que nous avons retenu comme diluant pour une extraction en milieu sulfate.

1-2 Thiocyanatation du bis-sulfonium

La thiocyanatation est effectuée par simple échange d'anions

$$S^+ \; CH_3SO_4^- \; + \; SCN^- \longrightarrow S^+SCN^- \; + \; CH_3SO_4^-$$

entre une phase organique contenant le bis-sulfonium sous sa forme méthylsulfate et une phase aqueuse de thiocyanate d'ammonium.

La phase organique a été choisie 0,4 M en S^+ et la phase aqueuse 0,8 M en SCN^-

Le dosage du thiocyanate dans la phase aqueuse après l'échange permet de vérifier que la thiocyanatation du bis-sulfonium est totale.

2 - COURBE DE PARTAGE DU COBALT

L'extraction du cobalt a été effectuée dans les conditions suivantes :

- phase aqueuse 1,25 M en H_2SO_4, de concentration en nickel fixée à 50 g/l et de concentration en cobalt variable de 1 g/l à 20 g/l

- phase organique 0,4 M en S^+ (BS 12-3)

Les temps d'agitation sont fixés à 10 minutes et la température du laboratoire était voisine de 20°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 26 et la courbe de partage du cobalt est représentée sur la figure 19.

Le coefficient limite de partage du cobalt est élevé (supérieur à 200). La saturation théorique de la phase organique en cobalt est liée à la concentration en ion thiocyanate. La solution organique utilisée était 0,4 M en S^+ et donc également 0,4 M en SCN^- . Etant donnée la nature de l'espèce ionique extraite $Co(SCN)_4^{2-}$, la saturation théorique correspond à une concentration en cobalt dans la phase organique égale à 0,1 M (soit 6 g/l environ)

$(Co)_{a\ initial}$ g/l	$(Co)_o$ g/l	$(Co)_a$ g/l
20	5,5	14,5
15	5,2	9,8
10	4,8	5,2
4	3,6	0,4
2,5	2,48	0,02
1	0,996	0,004

Tableau 26

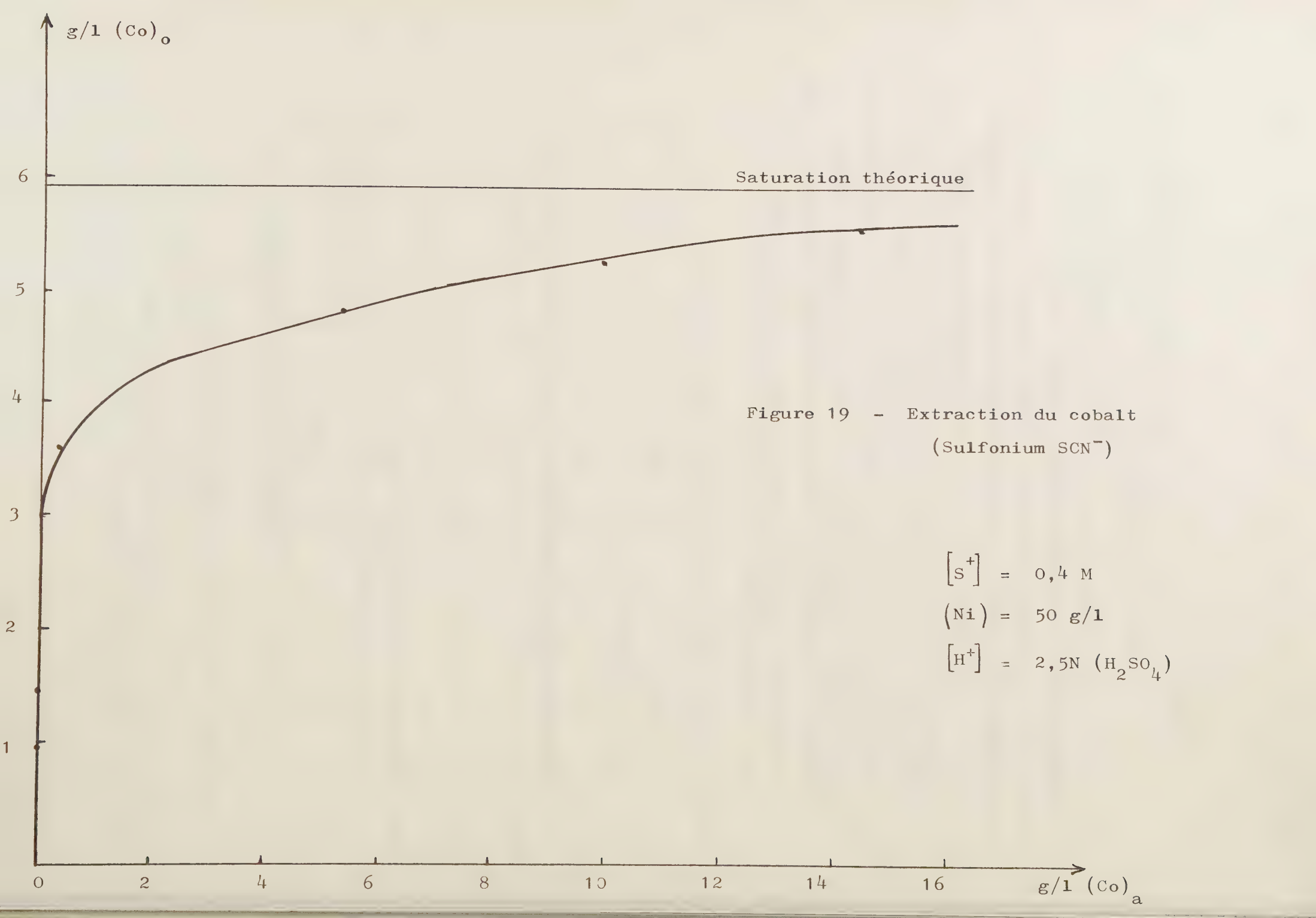


Figure 19 - Extraction du cobalt
(Sulfonium SCN^-)

$[S^+]$ = 0,4 M

(Ni) = 50 g/l

$[H^+]$ = 2,5N (H_2SO_4)

Pour augmenter la capacité en cobalt de la phase organique, on peut ajouter à la phase aqueuse un sel tel que NH_4 SCN, il se formera alors davantage de complexe $Co(SCN)_4^{2-}$ et la saturation sera liée à la concentration en S^+. Mais lors de la réextraction l'ion thiocyanate constituera une impureté gênante pour les électrolyses futures.

3 - CO-EXTRACTION DU NICKEL

Après réextraction de la solution organique par une solution aqueuse 5M en ammoniaque, nous avons mesuré la quantité de nickel co-extrait.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 27 et la courbe $Ni_o = f(Co)$ est représentée sur la figure 20.

$(Co)_o$ g/l	0,996	2,48	3,60	4,8	5,2	5,5
$(Ni)_o$ g/l	2,1	1,6	0,78	0,35	0,15	0,09

Tableau 27

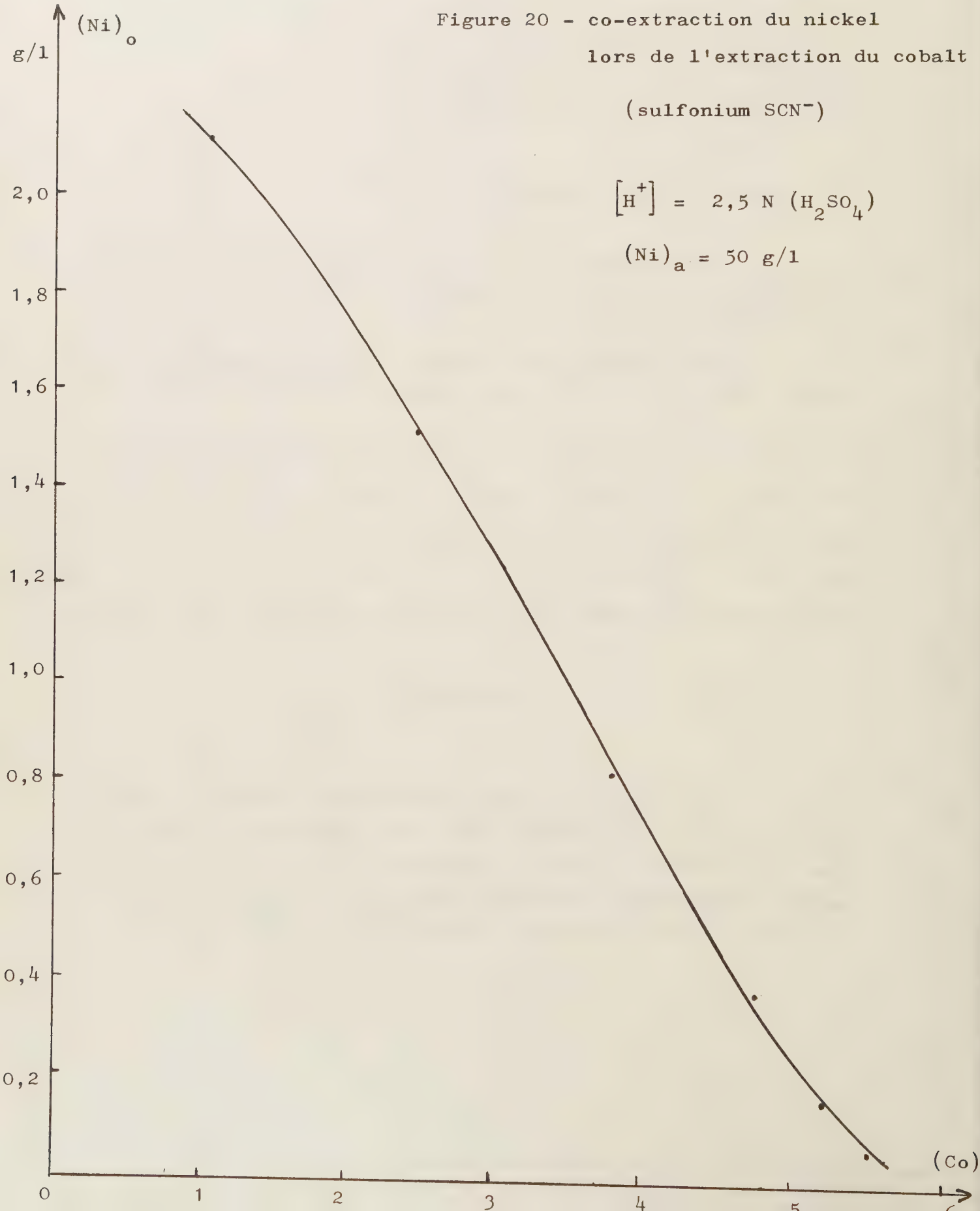
Comme pour l'extraction en milieu chlorure, la co-extraction du nickel diminue avec des extractions de plus en plus importantes de cobalt. Une extraction à contre courant, permet d'envisager l'obtention d'une phase organique chargée en cobalt et très faiblement concentrée en nickel.

Figure 20 - co-extraction du nickel lors de l'extraction du cobalt

(sulfonium SCN^-)

$[H^+]$ = 2,5 N (H_2SO_4)

$(Ni)_a$ = 50 g/l



4 - DECOMPOSITION DES BIS SULFONIUMS EN PRESENCE DE L'ION THIOCYANATE

Aucune dégradation des sels de sulfonium sous leur forme "chlorure" ou "méthylsulfate" n'a été notée. Aussitot la thiocyanatation du sulfonium, celui-ci se dégrade. Une solution 0,4 M en S^+ de sulfonium BS 12-3 a été préparée. Après thiocyanatation, la concentration en S^+ a été mesurée régulièrement par la méthode indiquée au chapitre I.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 28 et la courbe $[S^+] = f$ (temps) a été représentée sur la figure 20 (l'origine des temps correspond au moment de la thiocyanatation).

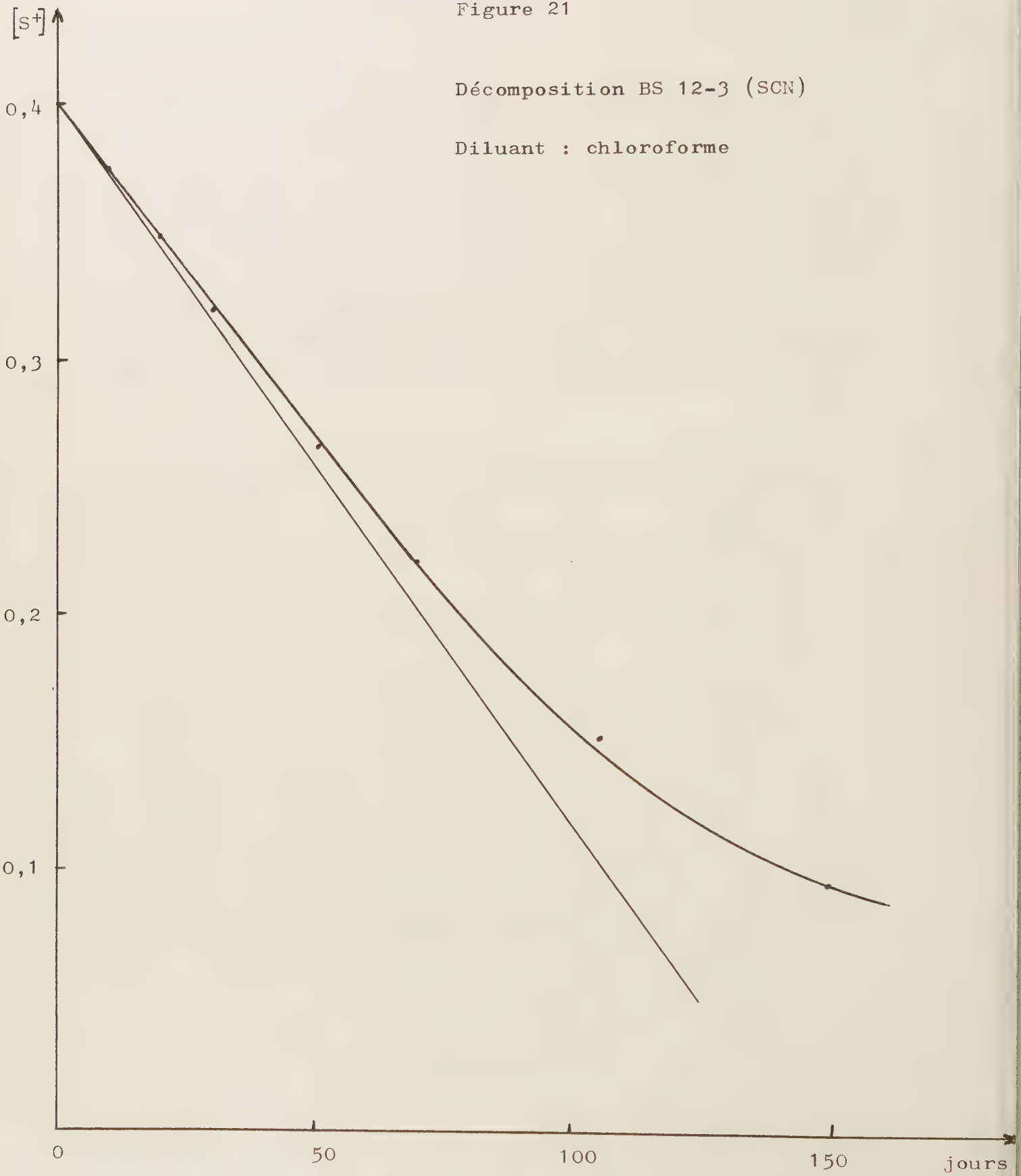
jours	$[S^+] = x$	log $(10^3$ n)
0	0,40	2,602
9	0,375	2,574
20	0,348	2,541
30	0,320	2,505
50	0,265	2,423
70	0,220	2,342
106	0,150	2,176
150	0,095	1,977

Tableau 28

Figure 21

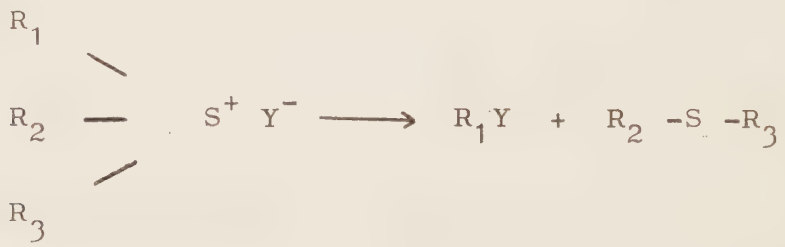
Décomposition BS 12-3 (SCN)

Diluant : chloroforme



Dans les laboratoires de recherches de la SOCIETE LE NICKEL, la dégradation des mono-sulfoniums en présence de l'ion thiocyanate a été remarquée. Nous avons tenté d'interpréter la décomposition des bis-sulfoniums et d'identifier les produits qui en résultent.

GLEAVE, HUGHES et INGOLD (34) ont étudié la dégradation de mono-sulfoniums à chaînes aliphatiques courtes. Ces sulfoniums solubles dans l'eau en présence d'un anion nucléophile Y^- se dégradent suivant la réaction :



$$R_2 - S^+ Y^- \longrightarrow R_1Y + R_2 - S - R_3$$

En présence de l'anion OH^- ils ont identifié un alcool R_1OH et un sulfure $R_2 - S - R_3$. Par l'étude cinétique de la réaction, ils ont montré que le mécanisme de décomposition correspondait à une substitution nucléophile SN_1 ou SN_2, la réaction SN_2 correspondant à des chaînes aliphatiques très courtes (CH_3 - ou C_2H_5 -) et à un anion Y^- très nucléophile.

L'anion SCN^- est plus nucléophile que l'anion OH^- (35), on peut prévoir une réaction de même type.

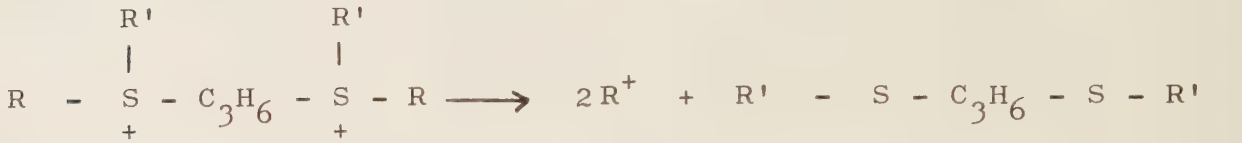
Dans le cas d'une réaction SN_1 , la vitesse de décomposition v est telle que : $v = k [S^+]$

Soit si on désigne par t le temps écoulé depuis la thiocyanatation.

$$t = k' \log [S^+] + \text{constante}$$

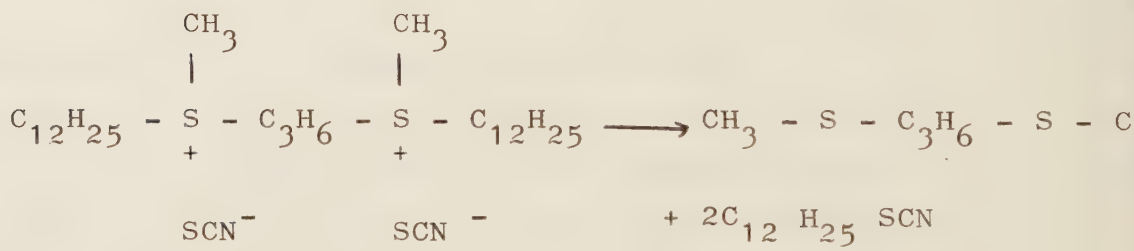
Le tracé de la courbe log $[S^+]$ = f (t) (figure 21) correspond à une droite. Le mécanisme de décomposition est donc celui d'une substitution nucléophile d'ordre 1.

Les réactions de dégradation seraient les suivantes :

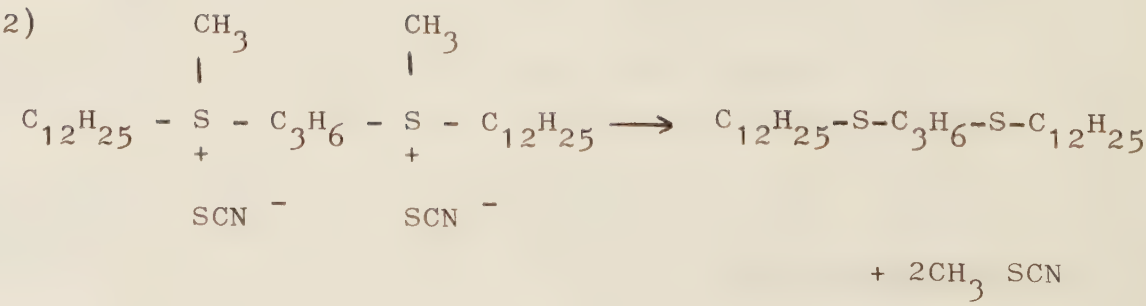


Deux possibilités de substitution existent :

(1)



(2)



Le carbocation $C_{12}H_{25}^+$ étant plus stable que CH_3^+, on pourrait s'attendre à observer le mécanisme (1)

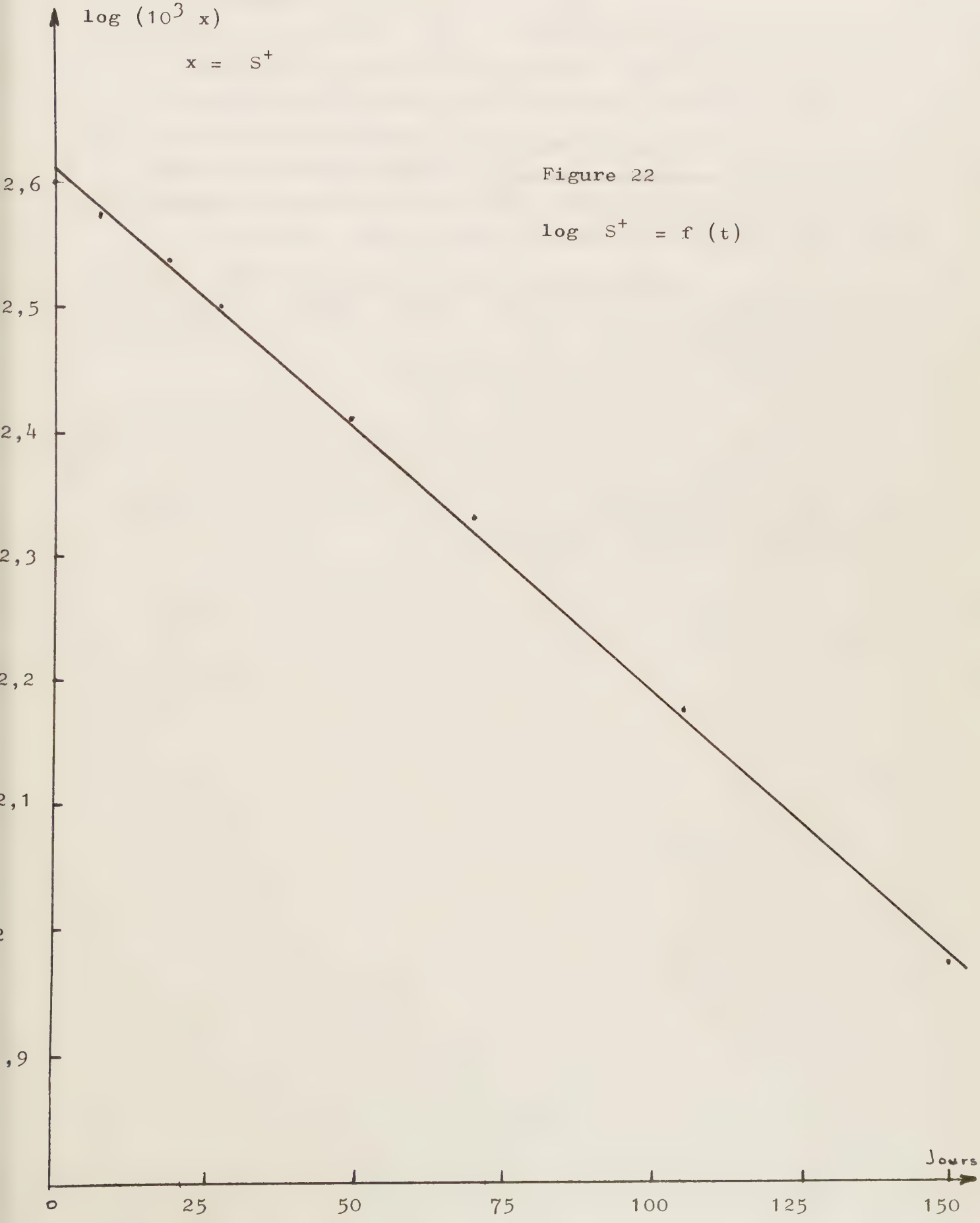


Figure 22

log S^+ = f (t)

En fait, parmi les produits de décomposition nous avons isolé le bis-sulfure $C_{12}H_{25} - S - C_3H_6 - S - C_{12}H_{25}$ (produit de départ de la synthèse des bis-sulfoniums). Ce produit constitue l'essentiel des produits de décomposition.

Nous avons également isolé en beaucoup plus faible quantité une huile visqueuse, d'odeur très désagréable. Le spectre infra-rouge de cette huile révèle la présence de thiocyanate (pic à 2140 cm^{-1}).

La réaction (2) correspond au principal mécanisme de dégradation, la présence d'autres produits de décomposition en moindre quantité indique l'existence d'une ou plusieurs réactions secondaires de décomposition.

Cette étude a été effectuée en milieu chloroforme, l'utilisation de l'acétate de butyle comme diluant ne modifie pas les vitesses de décomposition. Ces deux solvants ont des pouvoirs dissociants faibles et voisins; ils favorisent la décomposition des sulfoniums (34)

CONCLUSION

L'utilisation des bis-sulfoniums dans une extraction liquide-liquide permet d'obtenir, en milieu chlorure ou en milieu sulfate, une séparation nickel-cobalt dont l'efficacité est voisine de celle obtenue avec des ammoniums quaternaires.

La synthèse de ces sulfoniums est simple, leur solubilité dans les phases aqueuses est très faible.

Pour l'extraction en milieu chlorure, nous n'avons pas trouvé de diluants convenables parmi ceux qui sont utilisés couramment dans l'industrie.

En milieu sulfate, la nécessité d'opérer en présence de l'ion thiocyanate conduit à la dégradation relativement lente des sulfoniums. L'utilisation d'un diluant plus dissociant que l'acétate de butyle pourrait retarder cette dégradation. Les produits de dégradation sont faciles à isoler et on peut envisager leur réutilisation dans une nouvelle synthèse des bis-sulfoniums.

ANNEXE I : SYNTHESES

SYNTHESE DE BS 12-3

1- Synthese du bis sulfure

101 g de dodécanethiol
200 cm3 de soude à 30%
chauffer à reflux 30 mn
Ajouter 50,5 g de tribromo propane, goutte à goutte
Chauffer à reflux 2 heures avec une bonne agitation
Refroidir : un solide blanc se forme.
Séparer par filtration
Laver abondamment à l'eau pour éliminer NaBr
Recristalliser le bis-sulfure dans l'éthanol.

2 - Synthèse du bis-sulfonium

22,2 g de bis-sulfure
12,6 g de diméthyl-sulfate
100 cm3 acétone R.P.
Porter à reflux 2 heures
Laisser 24 heures à 0°C

On sépare un produit cristallisé blanc que l'on recristallise dans l'acétone R.P.

On lave le produit au pentane pour éliminer les éventuelles traces de bis-sulfure

OBTENTION DES COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES

Complexe du Cobalt

Phase organique : 0,4 M en S^+ dans octanol-chloroforme
Phase aqueuse : HCl 10 M, 25 g/l; cobalt ($CoCl_2$)
Agitation 10 mn
Prélever la phase organique
Ajouter lentement de l'acétone R.P. jusqu'à précipitation du complexe.
Récupérer les cristaux obtenus et recristalliser dans l'éthanol.

Complexe du fer

Phase organique : 0,4 M en S^+ dans le chloroforme
Phase aqueuse : 50 g/l ($FeCl_3$), HCl 10 M
Agitation 10 mn
Laisser évaporer le chloroforme et récupérer les cristaux
Recristalliser dans l'éthanol.

Obtention des produits de décomposition

Eliminer le chloroforme par évaporation
Ajouter de l'acétone
Récupérer par filtration le produit blanc qui précipite
Recristalliser dans l'éthanol.

Analyse élémentaire	C%	H%
Théorique	72,95	12,75
expérimental	72,48	13,23

Passage à la forme "chlorure"

Solution organique de bis-sulfonium" méthyl sulfate" 0,4 M (en S^+)

Solution aqueuse de même volume 0,8 M en KCl

Agitation 5 mn

Séparation de la phase organique et lavage par un volume double d'eau.

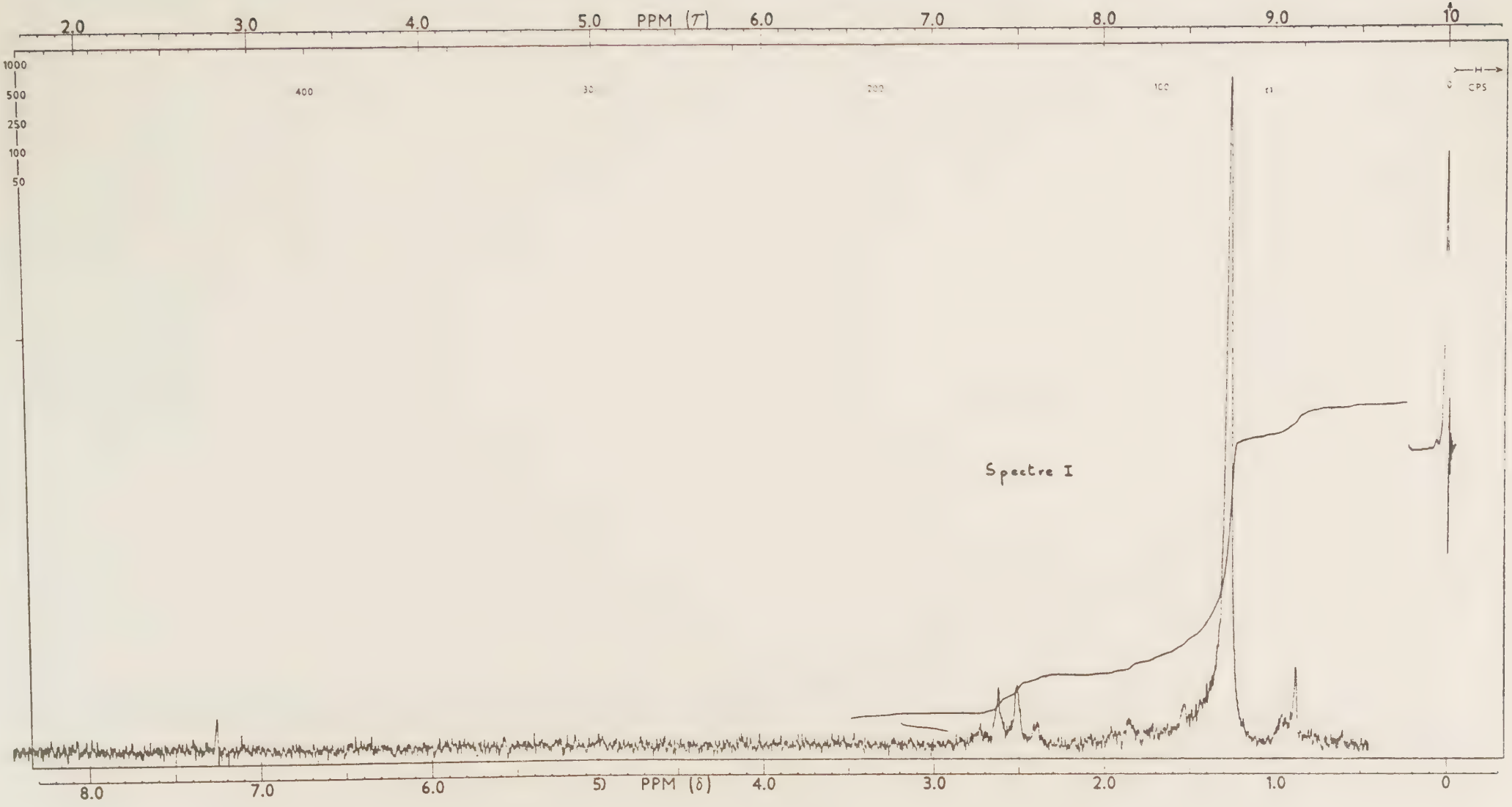
Passage à la forme "thiocyanate"

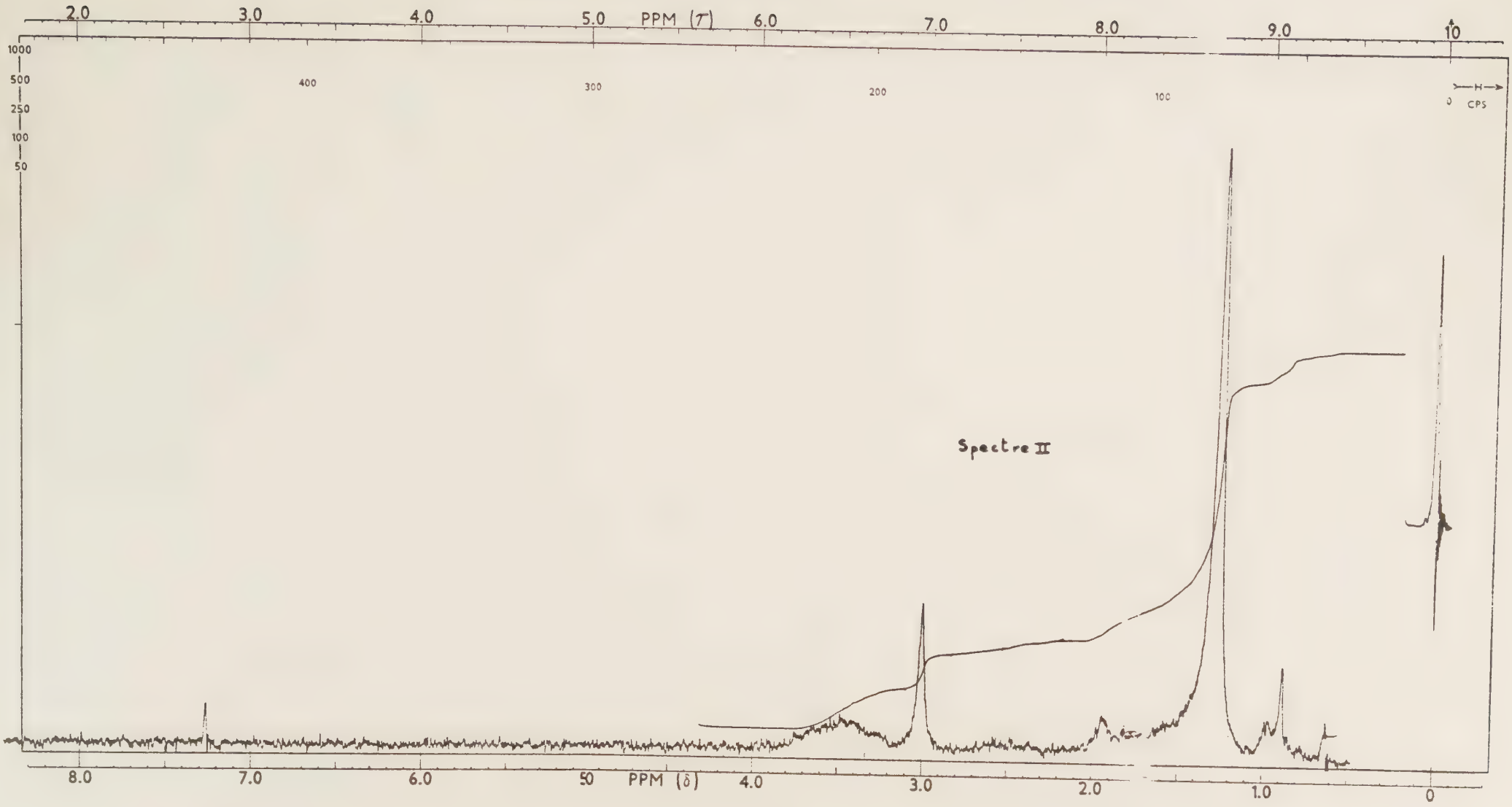
Solution organique de bis-sulfonium" méthylsulfate 0,4 M (en S^+)

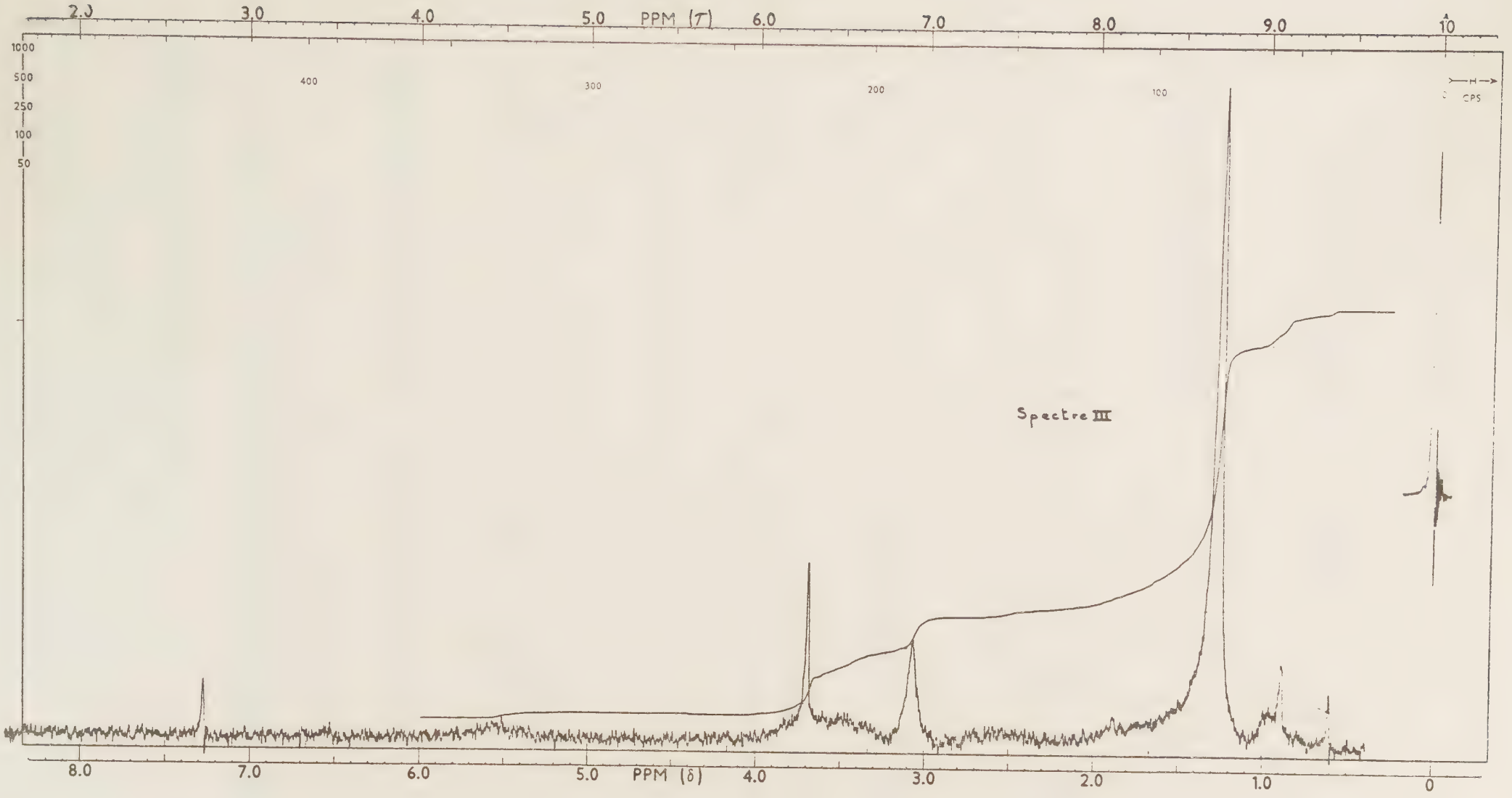
Solution aqueuse de même volume 0,8 M en NH_4SCN

Agitation 5 mn

Séparation de la phase organique, lavage par une solution 2 M en ammoniaque puis une solution 0,5 M en H_2SO_4


2.0
3.0
4.0
5.0 PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
CPS
Spectre I
8.0
7.0
6.0
5) PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0 PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
H
0 CPS
Spectre II
8.0
7.0
6.0
5.0 PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0 PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
H
CPS
Spectre III
8.0
7.0
6.0
5.0 PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

ANNEXE II : DOSAGES

DOSAGE DES BIS-SULFONIUMS

- Solution de bleu de méthylène :

Dissoudre 50 g de Na_2SO_4 dans 120 ml de H_2SO_4 2N ; ajouter 6 ml de solution aqueuse à 0,5% de bleu de méthylène, complèter à 1 litre avec de l'eau distillée.

- Solution de lauryl sulfate de sodium 5×10^{-3} M

Dissoudre 1,4542 g de lauryl sulfate de sodium dans 1 litre d'eau distillée.

- Faire une prise d'essai, d'un volume exact de 10 ml, dans laquelle le sel de sulfonium a une concentration voisine de 5×10^{-3} mole/l dans le chloroforme.

Verser cette prise d'essai dans un tube à essai de 50 ml et ajouter 25 ml de bleu de méthylène et 10 ml de chloroforme.

Doser par le lauryl sulfate placée dans une burette graduée en agitant après chaque addition. L'égalité des teintes dans les 2 phases correspond à l'équivalence.

DOSAGE DES BIS SULFONIUMS DANS LES PHASES AQUEUSES

Prélever un volume V de solution aqueuse.

Effectuer 3 extractions successives avec des volumes $\frac{V}{10}$ de chloroforme. Réunir les 3 fractions et doser selon le mode opératoire décrit précédemment

DOSAGE EN PRESENCE DE L'ION THIOCYANATE

Manipuler comme précédemment

Ajouter 5 ml d'une solution d'acétate d'argent 0,04 molaire juste avant le dosage.

DOSAGE DES CHLORURES

Méthode de MOHR : dosage par $AgNo_3$

DOSAGE DES THIOCYANATES

Méthode de VOMLHARD : addition de $AgNo_3$ et dosage de l'excès par KSCN titré.

DOSAGE DES COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES

Décomposition d'une quantité connue de complexe, à ébullition dans l'eau.

Cobalt : dosage par EDTA ; (dosage en retour par $ZnCl_2$)

Fer : Réduction Fe^{3+} Fe^{2+} par $SnCl_2$

Dosage par $KMnO_4$

DOSAGES PAR ABSORPTION ATOMIQUE

Spectroscope à absorption atomique BECKMAN 341

Cathodes creuses BECKMAN

Flamme utilisée : air -acétylène

Longueurs d'onde (en nm) : nickel 232,0 - cobalt 240,7 - fer 248,3 - zinc 213,9

B I B L I O G R A P H I E

1 -	K. ONO et Y CHIBA	Tohoku Daīga Ku Sento 1967, 23 (1), 15-19
2 -	E.S.H. IOFFE ; L.V. DVSHKINA	U.S.S.R. Brevet (163, 356) 1952
3 -	CALVO, PRADO, STAMWASSEN	Cron, Chim. 1969, 23 8-11
4 -	LONG et MAYER	U.S. Brevet 3? 128, 156, 1964
5 -	M. CHAIEB, G. LAURENCE, J. TALBOT	Bull Soc. Chim. France 1973, 11, 2961
6 -	D.C. KENNEDY	I.S.T. 293 ; Mai 1969
7 -	A.J. CAMERON et N.A. GIBSON	Anal. Chim. Acta 1961, 25 24
8 -	R.S. SWANSON	U.S. Brevet 3, 131, 998, 1962
9 -	GANDON, BOZEC, LENOBLE	Brevet Ger. Gffen. 2, 038, 798
10 -	SHELL Internationale Research	Neth. Appl. 6, 600, 609, 1967
11 -	J.P. CHENEVIER	Thèse Rouen, 1972
12 -	HILDITCH et SMILES	J. Chem. Soc. London 1907, 91 , 1394
13 -	F. KEHRMANN et V MEYER	Ber. 1894, 27, 505
14 -	VOLYNSHII	Zh. Gbshch. Khim. 35 (1) 167-9
15 -	B.C. COSSAR ; J.D. FOURNIER D.L. FIELDS, D.D. REYNOLDS	Organic Chemistry 1962, 27 , 93 - 95
16 -	C.H. GROGAN, L.M. RICE, E.E. REID	Organic Chemistry 1955, 20 50
17 -	D.C. KENNEDY, J.S. FRITZ	Talanta 1970, 17, 823-835
18 -	S. LINDENBAUM, G.E. BOYD	J. Phys. Chem. 1963, 67 1238
19 -	L.A. WOODWARD, M.S. TAYLOR	J. Chem. Soc. 1960, 4473

20 - N.S. GILL et R.S. NYHOLM — J. Chem. Soc. 1959, 3997

21 - R.H. HERBER et J.W. IRVINE — J. Am. Chem. Soc. 1956, 78 905

22 - Y. MARCUS et A.S. KERTES — Ion exchange and solvent extraction of Metals complexes, Wiley Interscience London 1969 p. 796

23 - E.S.H. IOFFE, L.V. DUSMKIWA — Tsvet. Metal. 1966, 39 (9), 35-6

24 - Y. MARCUS, C.D. CORYELL — Bull. Res. Council, Israel A8, 1969, 1

25 - D.E. METZLLER, R.C. MYERS — J. Am. Chem. Soc. 1950, 72 3776

26 - M. RASTOIX — Thèse Paris 1972

27 - M.L. FRIEDMAN — J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 5

28 - E.L. KING, W.H. REAS — J. Am. Chem. Soc. 1951, 73 1804

29 - T. HEALY — J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31 (2), 499-511

30 - W.R. WALKER, N.D.Li — J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27 (2) 411-417

31 - A. BRUN — Thèse CNAM 1973

32 - A.M. WILSON, O.K. MCFARLAND — Anal. Chem. 1963, 35 302-307

33 - M. WANATABE, K. AKATSUKA — Anal. Chem. 1967, 38 547-552

34 - J.L. GLEAVE, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD — J. Chem. Soc. 1935, 236-244

35 - SWAIN et SCOTT — J. Am. Chem. Soc. 1953, 75 141.